

**SANDRA DE MELO CASSEMIRO**

**Síntese, caracterização e propriedades eletro-ópticas de  
copolímeros conjugados contendo unidades fluoreno alternadas  
com heterocíclicos para a confecção de dispositivos  
eletroluminescentes e fotovoltaicos.**

Tese apresentada como requisito parcial à  
obtenção do grau de Doutor. Área de  
Concentração: Engenharia e Ciências dos  
Materiais, Programa de Pós Graduação em  
Engenharia - PIPE Setor de Tecnologia da  
Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Leni Akcelrud

**CURITIBA**

**2013**



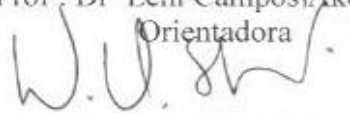
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais  
Setor de Tecnologia


**RELATÓRIO DE DEFESA DE TESE DE DOUTORADO**

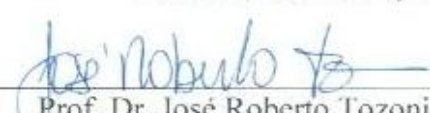
Aos dezoito dias do mês de março de 2013, no Auditório da Engenharia Química - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof. Dr. Dante Homero Mosca Jr., coordenador do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a quinquagésima quarta defesa de tese de doutorado na área de concentração: Engenharia de Materiais. Estiveram presentes no ato, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Leni Campos Akcelrud (UFPR), Marilda Munaro (UFPR), Marcela M. Oliveira (UFPR), José Roberto Tozoni (UFU), Ana Flavia Nogueira (UNICAMP). Às 09:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidata **SANDRA DE MELO CASSEMIRO** a fazer a apresentação da tese de doutorado intitulada **“SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES ELETRO-ÓPTICAS DE POLÍMEROS CONJUGADOS CONTENDO UNIDADES FLUORENO ASSOCIADAS A HETEROCÍCLOCOS CONJUGADOS PARA A CONFEÇÃO DE DISPOSITIVOS ELETROLUMINESCENTES E FOTOVOLTAICOS.”** Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela Aprovação do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

Curitiba, 18 de março de 2013.

  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Leni Campos Akcelrud,  
Orientadora

  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Wido H. Schreiner  
Examinador

  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Marilda Munaro  
Examinador

  
Prof. Dr. José Roberto Tozoni  
Examinador

  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ana Flavia Nogueira  
Examinador

*A Deus por tudo...*

*Dedico esta tese aos meus pais, Valdemar Cassemiro e Tereza Aparecida, pelo apoio em todos os momentos de minha vida. Amo vocês !!*

*Às minhas filhas Gabriella e Fernanda por “não” saberem entender minha ausência durante esta jornada, dedico este trabalho com amor, carinho e gratidão.*

*À Malde e Alvaro Cassemiro, queridos irmãos, por quem tenho um carinho todo especial.*

*À amiga Isabel Grova que me ofereceu sua amizade, cujo carinho manifestou em tantos modos, mas particularmente através de sua ilimitada paciência e compreensão.*

## **AGRADECIMENTOS**

À orientadora e amiga “Profe” Leni Akcelrud pela oportunidade, discussões, confiança, transmissão de conhecimento e cooperação que culminaram na possibilidade de desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas do Grupo LaPPS Mitsuka (pela transmissão de conhecimento das técnicas de rotina do laboratório, amizade e incentivo), Isabel (sempre amiga e companheira em todos estes anos de Doutorado), Paula, Bruno, Denis, Claudio, Angelita, Vitor, Jeferson (pelo companheirismo, discussões e colaborações no trabalho científico do dia-a-dia) e Fabelle, Bruninho pelos momentos agradáveis no LaPPS.

Um especial agradecimento ao colega Cristiano Zanlorenzi pela imensa colaboração nas simulações teóricas efetuadas, que foram frutos de publicação.

Aos professores Anderson Barisson do Dep. Química (UFPR) e Marilda Munaro (LACTEC) pela colaboração nas medidas de caracterização dos polímeros, RMN, DSC e TGA, respectivamente.

À Profa. Débora Balogh do Departamento de Química de São Carlos (USP) e ao Prof. Arion Zandoná do Departamento de Química (UFPR) pela realização das medidas de massa molar.

À Profa. Teresa D.Z Atvars e Raquel Rodrigues da Universidade de Campinas (Unicamp) pela colaboração e discussões nas medidas de Fluorescência Resolvida no Tempo.

Aos professores Gerson Santos e Fernando Josepetti pelas discussões e confecções dos dispositivos eletroluminescentes no Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos, Escola Politécnica (USP) que contrubuiram para a concretização deste trabalho.

A professora Lucimara Stolz, Carlos Eduardo Kava, Natasha Yamamoto, Andréia Gerniski e a todos do Laboratório de Dispositivos Nanoestruturados – DINE do Departamento de Física (UFPR) um especial agradecimento pela parceria, discussões e confecção das células fotovoltaicas, os quais tornaram este trabalho possível.

Aos meus pais, Valdemar e Tereza, aos meus irmãos Alvaro e Malde, ao Dino Osmar meu ex-marido, as minhas filhas, enfim, a toda a minha família, especialmete meus avós Sebatião e Tercília Cassemiro (in memorian), pela paciência, ajuda e confiança ao longo deste meu crescimento profissional e pessoal.

As minhas amigas Mercês e Fátima pelo carinho e a preocupação para que tudo desse certo ao longo deste trabalho.

A CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior e ao INEO – Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica pela complementação financeira durante o período de Doutorado.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para a concretização do presente trabalho de Doutorado.

*“Há duas formas para viver a sua vida: Uma é acreditar que não existe milagre. A outra é acreditar que todas as coisas são um milagre.”*

**Fernando Pessoa**

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>X</b>
<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	<b>XVI</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....</b>	<b>XVII</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>XX</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	<b>7</b>
<b>2.1. Estruturas e Propriedades eletrônicas dos Polímeros Conjugados .....</b>	<b>7</b>
2.1.1. Fatores que influenciam o gap de um material polimérico .....	10
2.1.2. Processos de absorção e emissão de energia .....	12
2.1.3. Formação de agregados .....	14
2.1.4. Tipos de transições eletrônicas .....	15
<b>2.2. Dispositivos Polimericos Emissores de Luz .....</b>	<b>16</b>
2.2.1. Estrutura do dispositivo .....	17
2.2.2. Princípio de funcionamento.....	19
<b>2.3. Células Fotovoltaicas .....</b>	<b>20</b>
2.3.1. Espectro solar.....	21
2.3.2. Estrutura do dispositivo .....	22
2.3.3. Princípio de funcionamento .....	24
2.3.4. Caracterização da célula solar .....	26
<b>2.4. Síntese de Polímeros Semicondutores .....</b>	<b>29</b>
2.4.1. Fluoreno .....	30
2.4.2. Tiofeno .....	31
2.4.3. Benzotiadiazol.....	32
2.4.4. 3,4-etilenodioxitiofeno (EDOT).....	33
2.4.5. Copolímeros com estrutura doador-aceptor.....	34
2.4.6. Copolímeros aleatórios .....	35
2.4.7. Síntese de polímeros conjugados.....	35
2.4.8. Acoplamento Suzuki.....	37
<b>3. OBJETIVOS.....</b>	<b>40</b>
<b>3.1. OBJETIVO GERAL .....</b>	<b>40</b>

<b>3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....</b>	<b>40</b>
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>43</b>
<b>4.1. Reagentes e Solventes.....</b>	<b>43</b>
<b>4.2. Equipamentos e Metodologia.....</b>	<b>43</b>
<b>4.3. Reações e condições experimentais.....</b>	<b>45</b>
4.3.1. Síntese do 2,5-dibromo-3,4-etilenodioxitiofeno – DBEDOT .....	45
4.3.2. Síntese do Poli[2,7-9,9'-di-n-hexil-fluoreno-alt-2,5-(3,4-etilenodioxitiofeno)] – P(FEd).....	46
4.3.3. Síntese do Poli[2,7-9,9'-di-n-hexil-fluoreno-alt-(2,3,5-benzotiadiazol)] – P(FBz).....	47
4.3.4. Síntese do Poli [2,7-9,9'-di-n-hexil-fluoreno-alt-2,5-(3,4-etilenodioxitiofeno)-co-2,7-9,9'-di-n-hexil-fluoreno-alt-tiofeno] - P(FEd-FTh). ....	48
4.3.5. Síntese do Poli [2,7-9,9'-di-n-hexil-fluoreno-alt-2,5-(3,4-etilenodioxitiofeno) – co - 2,7- 9,9'- di - n-hexil - fluoreno-alt-benzo [1,2,5] tiadiazol] – P(FEd-FBz).....	49
4.3.6. Confeção de dispositivo eletroluminescente .....	49
4.3.7. Confeção da célula fotovoltaica .....	50
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>52</b>
<b>5.1. Sínteses e Caracterizações .....</b>	<b>52</b>
5.1.1. Monômero dibromo 3,4 etilenodioxitiofeno (DBEDOT) .....	52
5.1.2. Polímeros Sintetizados: P(FEd), P(FBz), P(FEd-Th) e P(FEd-FBz).....	58
5.1.2.1. Ressonância Magnética Nuclear (RMN <sup>1</sup> H).....	60
5.1.2.2. Análise Elementar.....	66
5.1.2.3. Análise Cromatografia por Permeação em Gel (GPC).....	66
5.1.2.4. Análise Térmica dos Polímeros.....	67
5.1.2.5. Caracterização Eletroquímica .....	73
<b>5.2. Propriedades Fotofísicas.....</b>	<b>78</b>
5.2.1. Caracterização Fotofísica do P(FEd).....	79
5.2.2. Caracterização Fotofísica do P(FBz) .....	82
5.2.3. Caracterização Fotofísica do P(FEd-FTh).....	85
5.2.4. Caracterização Fotofísica do P(FEd-FBz).....	86
5.2.5. Comparação Fotofísica dos Polímeros Sintetizados.....	88
<b>5.3. Propriedades Eletroluminescentes .....</b>	<b>91</b>
5.3.1. Dispositivo Eletroluminescente do Poli[2,7-9,9'-di-n-hexil-fluoreno-alt-2,5-(3,4-etilenodioxitiofeno) - P(FEd).....	92
5.3.2. Dispositivo Eletroluminescente do Poli(2,7-9,9'-di-n-hexil-fluoreno-alt-2,5-tiofeno) - P(FTh). ..	94
5.3.3. Dispositivo Eletroluminescente do Poli[2,7-9,9'-di-n-hexil-fluoreno-alt-(2,3,5-benzotiadiazol)]-P(FBz). ....	95



5.3.4. Dispositivo Eletroluminescente poli[2,7-9,9'-di-n-hexil-fluoreno-alt-2,5-(3,4-etilenodioxitiofeno)-co-2,7-9,9'-di-n-hexil-fluoreno-alt-tiofeno]- P(FEd-FTh) .....	96
5.3.5. Dispositivo Eletroluminescente Poli [2,7-9,9'-di-n-hexil-fluoreno-alt-2,5-(3,4-etilenodioxitiofeno) – co - 2,7- 9,9'- di - n- hexil - fluoreno-alt-benzo [1,2,5] tiadiazol] – P(FEd-FBz)..	97
5.3.6. Comparação Eletroluminescente dos Polímeros Síntetizados .....	99
<b>5.4. Propriedades Fotovoltaicas .....</b>	<b>103</b>
5.4.1. Comparação das propriedades fotovoltaicas dos polímeros alternados. ....	103
5.4.2. Comparação das propriedades fotovoltaicas dos polímeros aleatórios. ....	107
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>109</b>
<b>TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>112</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>113</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Exemplos de diferentes dispositivos emissores de luz poliméricos (PLEDs) com grandes dimensões, flexíveis e espessuras reduzidas .	1
Figura 2: Representação esquemática de geração de luz e eletricidade a partir de um dispositivo polimérico semiconductor .	2
Figura 3: Exemplos de aplicações de células solares: poste de iluminação pública no Parque Barigui em Curitiba, eletrificação em áreas afastadas, teto solar de automóveis e acessórios .	3
Figura 4: Rota de síntese dos copolímeros alternados.	5
Figura 5: Rota de síntese dos copolímeros aleatórios.	6
Figura 6: Exemplos de estruturas de polímeros conjugados: (a) poliacetileno-PA, (b) poli(p-fenilenovinileno)-PPV, (c) poli(p-fenileno-PPP, (d) poli(tiofeno).	7
Figura 7: Representação dos orbitais moleculares $\pi$ e $\sigma$ formados entre dois átomos de carbono $sp^2$ .	8
Figura 8: Representação do diagrama de energias de um semiconductor .	9
Figura 9: Espectro eletromagnético. A energia entre 1,5 e 4 eV abrange toda faixa do visível. A maioria dos polímeros conjugados emite luz neste intervalo de frequência .	9
Figura 10: Representação das interações entre orbitais de unidades aceptoras e doadoras levando a um menor gap do polímero conjugado D-A .	11
Figura 11: Exemplos de polímeros semicondutores com diferentes cores que podem ser conseguidas com modificações simples na estrutura química. .	12
Figura 12: diagrama de Jablonski representando as transições em uma molécula conjugada. As setas pretas representam as transições radiativas e as setas cinza representam as transições não radiativas: conversão interna (IC) e cruzamento intersistema (ISC) .	13
Figura 13: Representação da formação de excímero e das possibilidades de decaimento: (a) e (d) decaimento radiativo, (b) e (c) decaimento não radiativo. M representa uma molécula isolada no seu estado fundamental, $M^*$ uma molécula isolada no seu estado excitado, $h\nu$ , um fóton, $[MM]$ , um dímero no estado eletrônico fundamental, e $[MM]^*$ , um dímero no estado excitado .	15

Figura 14: Níveis de energia dos orbitais moleculares para o formaldeído e possíveis transições eletrônicas .....	16
Figura 15: Estrutura básica de um dispositivo emissor de luz .....	18
Figura 16: Representação esquemática de um dispositivo emissor de luz de camada única. Representa a injeção de cargas através de uma aplicação de tensão, a formação do par elétron-buraco (éxciton) num estado singlete excitado e o decaimento radiativo para o estado fundamental, emitindo luz .....	20
Figura 17: Irradiação solar (fluxo de fótons) em função do comprimento de onda (cor preta). Espectro de absorção do polímero P3HT com gap de 1,85 eV (cor azul) é incluído para comparação. Fundo mais claro no gráfico representa a região de luz visível .....	22
Figura 18: Estrutura molecular de aceptores de elétrons comumente utilizados na confecção das células solares poliméricas: a) C <sub>60</sub> (b) PC <sub>60</sub> BM e (c) PC <sub>71</sub> BM .	23
Figura 19: Representação das estruturas de (a) bicamada e (b) BHJ em uma célula solar polimérica com a camada ativa (polímero) entre os dois eletrodos.	24
Figura 20: Representação esquemática do princípio de funcionamento de uma célula solar .	25
Figura 21: Curva J-V. A intersecções com o eixo x e com o eixo y são chamadas de voltagem de curto circuito aberto (V <sub>oc</sub> ) e corrente de circuito aberto (J <sub>sc</sub> ), respectivamente. O ponto onde o produto J x V é o maior chama-se de ponto de potência máxima (P <sub>max</sub> ) .	27
Figura 22: Representação dos processos de conversão e de perda que ocorrem simultaneamente em uma célula fotovoltaica.....	29
Figura 23: Estrutura química do fluoreno (R1=R2=H) mostrando as posições onde podem ser efetuadas substituições. ....	30
Figura 24: Estrutura do tiofeno mostrando as posições onde podem ser efetuadas substituições. ....	31
Figura 25: Estruturas de ressonância do benzotiadiazol: forma quinóide e aromática.....	32
Figura 26: Estrutura do 3,4-etilenodioxitiofeno (EDOT).....	33

Figura 27: Ilustração das rotas sintéticas para preparação de polímeros conjugados mediante formação de ligações simples entre anéis aromáticos. a) Acoplamento Suzuki e b) acoplamento Yamamoto .....	36
Figura 28: Ilustração das rotas sintéticas para preparação de polímeros conjugados mediante formação de ligações duplas entre anéis aromáticos. a) Knoevenagel b) Wittig c) Gilch . ....	37
Figura 29: Reação de Acoplamento Suzuki típica de formação de biarilas .....	38
Figura 30: Mecanismo geral para reação de Suzuki .....	39
Figura 31: Estrutura química do poli(2,7-9,9'-di-n-hexil-fluoreno-alt-2,5-tiofeno).41	
Figura 32: Estrutura química do poli[2,7-9,9'-di-n-hexil-fluoreno-alt-2,5-(3,4-etilenodioxítiofeno)]......	41
Figura 33: Estrutura química do poli[2,7-9,9'-di-n-hexil-fluoreno-alt-(2,3,5-benzotiadiazol)]. ....	41
Figura 34: Estrutura química do poli[2,7-9,9'-di-n-hexil-fluoreno-alt-2,5-(3,4-etilenodioxítiofeno)-co-2,7-9,9'-di-n-hexil-fluoreno-alt-tiofeno]. ....	42
Figura 35: Estrutura química do poli[2,7-9,9'-di-n-hexil-fluoreno-alt-2,5-(3,4-etilenodioxítiofeno) – co - 2,7- 9,9'- di - n- hexil - fluoreno-alt-benzo [1,2,5]tiadiazol]. ....	42
Figura 36: Rota de síntese do 2,5-dibromo-3,4-etilenodioxítiofeno – DBEDOT .	46
Figura 37: Rota de síntese do copolímero alternado P(FEd). ....	47
Figura 38: Rota de síntese do copolímero alternado P(FBz).....	48
Figura 39: Rota de síntese do copolímero aleatório P(FEd-FTh). ....	48
Figura 40: Rota de síntese do copolímero aleatório P(FEd-FBz). ....	49
Figura 41: Diagrama esquemático da estrutura empregada para confecção dos dispositivos. ....	50
Figura 42: Diagrama esquemático da estrutura empregada para confecção dos dispositivos fotovoltaicos. ....	51
Figura 43: Mecanismo sugerido de bromação do DBEDOT com NBS .....	52
Figura 44: Fotografia dos cristais de DBEDOT. ....	53
Figura 45: Espectro de FTIR do monômero DBEDOT. ....	54
Figura 46: Curva obtida pelo ensaio de calorimetria diferencial de varredura do DBEDOT. ....	55
Figura 47: Espectro de RMN <sup>1</sup> H do DBEDOT.....	56

Figura 48: Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ do DBEDOT.....	57
Figura 49: Mecanismo proposto para polimerização do copolímero P(FEd). ....	59
Figura 50: Espectro de RMN $^1\text{H}$ do P(FEd). ....	61
Figura 51: Espectro de RMN $^1\text{H}$ do P(FBz). ....	62
Figura 52: Espectro de RMN $^1\text{H}$ do P(FEd-FTh). ....	64
Figura 53: Espectro de RMN $^1\text{H}$ do P(FEd-FBz). ....	65
Figura 54: Curva obtida pelo ensaio de calorimetria diferencial de varredura do polímero P(FEd). ....	68
Figura 55: Curva obtida pelo ensaio de calorimetria diferencial de varredura do polímero P(FBz). ....	69
Figura 56: Curva obtida pelo ensaio de calorimetria diferencial de varredura do polímero P(FEd-FTh). ....	70
Figura 57: Curva obtida pelo ensaio de calorimetria diferencial de varredura do polímero P(FEd-FBz). ....	70
Figura 58: Curvas termogravimétricas (TGA) dos polímeros P(FTh), P(FEd), P(FBz), P(FEd-FTh) e P(FEd-FBz). ....	71
Figura 59: Voltamogramas cíclicos dos copolímeros alternados P(FEd) e P(FBz) em filme. ....	73
Figura 60: Voltamogramas cíclicos dos copolímeros aleatórios P(FEd-FTh) e P(FEd-FBz) em filme. ....	74
Figura 61: Voltamograma cíclico do copolímero alternado P(FTh) em filme. ....	74
Figura 62: Orbitais de fronteiras para o P(FEd) com quartos unidades monoméricas : HOMO (abaixo) e LUMO (acima). ....	77
Figura 63: Orbitais de fronteiras para o P(FTh) com quartos unidades monoméricas : HOMO (abaixo) e LUMO (acima). ....	77
Figura 64: Orbitais de fronteiras para o P(FBz) com quartos unidades monoméricas : HOMO (abaixo) e LUMO (acima). ....	78
Figura 65: Imagens dos polímeros expostos a luz ultravioleta: a) P(FTh), b) P(FEd), c) P(FBz), d) P(FEd-FTh), e) P(FEd-FBz). ....	79
Figura 66: Espectros normalizados de absorção do copolímero P(FEd) em solução de clorofórmio e filme. ....	80
Figura 67: Espectros normalizados de fluorescência do copolímero P(FEd) em solução de clorofórmio e filme ( $\lambda_{\text{exc}} = 465 \text{ nm}$ ). ....	82

Figura 68: Espectros normalizados de absorção em solução e filme do copolímero P(FBz).....	83
Figura 69: Espectros normalizados de fluorescência do copolímero P(FBz) em solução de clorofórmio e em filme ( $\lambda_{exc}= 320$ nm e $\lambda_{exc}= 455$ nm).....	84
Figura 70: Espectros de absorção normalizados do copolímero P(FEd-FTh) em solução de clorofórmio e filme.....	85
Figura 71: Espectros normalizados de fluorescência do copolímero P(FEd-FTh) em solução de clorofórmio e em filme ( $\lambda_{exc}= 434$ nm). ....	86
Figura 72: Espectros normalizados de absorção do copolímero P(FEd-FBz) em solução clorofórmio e filme .....	87
Figura 73: Espectros normalizados de fluorescência do P(FEd-FBz) em solução de clorofórmio e filme ( $\lambda_{exc}= 450$ nm). ....	88
Figura 74: Espectros de absorção dos copolímeros P(FEd), P(FTh), P(FBz), P(FEd-FTh) e P(FEd-FBz) em solução ( $C=10^{-5}$ mol/L).....	90
Figura 75: Espectros de fluorescência dos copolímeros P(FEd), P(FTh), P(FBz), P(FEd-FTh) e P(FEd-FBz) e em solução ( $C=10^{-5}$ mol/L) ( $\lambda_{exc}= \lambda_{max}$ , UV). ....	91
Figura 76: Espectro de emissão de eletroluminescência do dispositivo ITO/PEDOT: PSS/P(FEd)/(b-PBD)/Al em 20 volts. ....	92
Figura 77: Curva de densidade de corrente e luminância em função da tensão para o dispositivo ITO/PEDOT:PSS/P(FEd)/(b-PBD)/Al.....	93
Figura 78: Espectro de emissão de eletroluminescência do dispositivo ITO/PEDOT: PSS/P(FTh)/(b-PBD)/Al em 20 volts.....	94
Figura 79: Curva de densidade de corrente e luminância em função da tensão para o dispositivo ITO/PEDOT:PSS/P(FTh)/(b-PBD)/AL.....	95
Figura 80: Espectro de emissão de eletroluminescência do dispositivo ITO/PEDOT: PSS/P(FEd-FTh)/(b-PBD)/AL em 20 volts.....	96
Figura 81: Curva de densidade de corrente e luminância em função da tensão para o dispositivo ITO/PEDOT:PSS/P(FEd-FTh)/(b-PBD)/AL. ....	97
Figura 82: Espectro de emissão de eletroluminescência do dispositivo ITO/PEDOT: PSS/P(FEd-FBz) /(b-PBD)/AL em 20 volts.....	98
Figura 83: Curva de densidade de corrente e luminância em função da tensão para o dispositivo ITO/PEDOT:PSS/P(FEd-FBz)/(b-PBD)/AL. ....	98

Figura 84: Espectros de eletroluminescência utilizando P(FEd), P(FTh), P(FEd-FTh) e P(FEd-FBz) como camada emissora obtidos em 20 Volts.....	99
Figura 85: Diagrama de cromaticidade com as coordenadas relativas aos dispositivos empregando os polímeros LAPPS32, LAPPS23, (EDOT:)TIOFENO, (EDOT:)BENZO correspondem a P(FEd), P(FTh), P(FEd-FTh) e P(FEd-FBz), respectivamente. ....	101
Figura 86: Dispositivo emissor de luz (LED) tendo como camada ativa os copolímeros P(FTh) e P(FEd). ....	102
Figura 87: Dispositivo Emissor de Luz (LED) tendo como camada ativa os copolímeros P(FEd-FTh) e P(FEd-FBz). ....	102
Figura 88: Curvas J x V para as células fotovoltaicas dos copolímeros P(FTh), P(FEd) e P(FBz) sob iluminação AM1.5 (100mW/cm <sup>2</sup> ). ....	104
Figura 89: Espectros de absorção normalizados para os copolímeros P(FTh), P(FEd) e P(FBz) na forma de filme. ....	105
Figura 90: Resultados de eficiência quântica externa (IPCE) para os dispositivos fotovoltaicos, dos copolímeros: P(FTh), P(FEd) e P(FBz). ....	106
Figura 91: Imagens de AFM dos copolímeros: a) P(FTh), b) P(FEd) e c) P(FBz) em filme obtidos por spin coating a partir de solução de clorobenzeno. ....	107
Figura 92: Curvas J x V para as células fotovoltaicas dos copolímeros P(FEd), P(FEd-FTh) e P(FEd-FBz) sob iluminação AM1.5 (100mW/cm <sup>2</sup> ). ....	108
Figura 93: Resultados de eficiência quântica externa (IPCE) para os dispositivos fotovoltaicos, dos copolímeros: P(FEd), P(FEd-FTh) e P(FEd-FBz). ....	109

## LISTA DE TABELAS

Tabela 01 – Vibrações assinaladas no espectro FTIR do DBEDOT .....	54
Tabela 02: Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN $^1\text{H}$ do DBEDOT. ....	56
Tabela 03: Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN $^{13}\text{C}$ do DBEDOT . ....	57
Tabela 04: Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN $^1\text{H}$ do P(FEd). ....	61
Tabela 05: Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN $^1\text{H}$ do P(FBz). ....	63
Tabela 06: Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN $^1\text{H}$ do P(FEd-FTh). ....	64
Tabela 07: Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN $^1\text{H}$ do P(FEd-FBz). ....	65
Tabela 08: Análise elementar dos polímeros sintetizados.....	66
Tabela 09: Massas molares dos polímeros sintetizados .....	67
Tabela 10: Propriedades ópticas e eletroquímicas dos polímeros sintetizados. ....	75
Tabela 11: Desempenhos dos LEDs utilizando os polímeros P(FEd), P(FTh), P(FEd-FTh) e P(FEd-FBz) como camada ativa.....	100
Tabela 12: Propriedades ópticas e eletroquímicas copolímeros alternados....	104
Tabela 13: Desempenho dos dispositivos fotovoltaicos, (FTO/PEDOT:PSS/copolímero alternado /C <sub>60</sub> /Al). ....	106
Tabela 14: Desempenho dos dispositivos fotovoltaicos, (FTO/PEDOT:PSS/ copolímero/C <sub>60</sub> /Al). ....	108



## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A – Aceitador  
Aliquat 336 – Cloreto de trioctilmetil amônio  
BHJ – Heterojunção de blenda dispersa (“bulk heterojunction”) ou heterojunção volumétrica  
AM – Massa de ar (“air mass”)   
b-PBD – 2-(4-bifenil)-5-(4-tert-butilfenil)-1,3,4 oxidiazol  
CIE- *Commission Internationale de l’Eclairage* – Comissão internacional de Iluminação  
CGEE – Centro de Gestão e Estudos Estratégicos condução  
CV– Voltametria cíclica  
C<sub>60</sub> – Fullereno  
DAD – doador-aceptor-doador  
Da – Dalton  
D – Doador  
D-A – Doador- Aceptor  
DBEDOT – Dibromo -3,4-etilenodioxitiofeno  
DSC – Calorimetria Diferencial de Varredura  
EDOT – 3,4-etilenodioxitiofeno  
EL– Eletroluminescente  
EQE – Eficiência quântica externa  
E<sup>ox</sup> – Potencial de oxidação  
E<sup>red</sup> – Potencial de redução  
E<sub>g</sub><sup>opt</sup> – Gap óptico  
ETL – Camada transportadora de elétrons  
FF – Fator de preenchimento  
FTIR – Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier  
FTO – Óxido de estanho dopado com flúor  
Gap – Banda proibida ou lacuna energética  
GPC – Cromatografia por Permeação em Gel  
HOMO – Orbital molecular ocupado de maior energia  
HTL – Camada transportadora de buracos  
IC – Conversão interna  
ISC – Cruzamento intersistema  
ICT – Transferência de carga intra/ inter molecular  
ITO – Óxido de índio dopado com estanho  
IPCE – Eficiência quântica externa (%)  
J<sub>sc</sub> – Densidade de corrente de curto circuito  
LaPPS – Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa  
LED – Dispositivo emissor de luz  
LCD – Liquid Crystal Display ou Tela de Cristal Líquido  
LUMO – Orbital molecular não ocupado de menor energia

MEH-PPV – Poli(2-metóxi-5-(2- etilhexiloxi)-p-fenilenovinileno)  
 Mn – Massa molar numérica média (Da)  
 Mw – Massa molar ponderal média (Da)  
 NBS – N-bromosuccinamida  
 OLED – Dispositivo emissor de luz orgânico  
 PA – Poliacetileno  
 PC<sub>60</sub> BM – 6,6-fenil-C 61 - metil éster ácido butírico  
 PET – Poli(tereftalado de etileno)  
 PDHF – Poli( dihexilfluoreno)  
 PDI – Polidispersão  
 PEDOT – Poli(3,4-etilenodioxítiofeno)  
 PEDOT:PSS – Poli(3,4-etilenodioxítiofeno) e poli(estireno-sulfonado)  
 P(FTh) – Copolímero Fluoreno-Tiofeno  
 PL – Fotoluminescente  
 PLEDs – Dispositivos emissores de luz poliméricos  
 PPP – Poli(p-fenileno)  
 PPV – Poli(p-fenilenovinileno)  
 PT – Poli(tiofeno).  
 PTs – Politiofenos  
 PV – Célula fotovoltaica  
 RMN <sup>1</sup>H – Ressonância magnética nuclear de hidrogênio  
 RMN <sup>13</sup>C – Ressonância magnética nuclear de carbono RMN  
 S<sub>0</sub> – Estado singleto fundamental  
 S<sub>1</sub> – Primeiro estado singleto excitado  
 T<sub>1</sub> – Primeiro estado tripleto excitado  
 Tc – Temperatura de cristalização  
 Tg – Transição vítrea  
 TGA – Análise Termogravimétrica  
 Tm – Temperatura de fusão  
 TMS – Tetrametilsilano  
 UV-Vis – Espectroscopia na região do ultravioleta-visível  
 V<sub>oc</sub> – Tensão de circuito aberto  
 π – Orbital pi ligante  
 π\* – Orbital pi antiligante  
 λ – Comprimento de onda (nm)  
 η – Eficiência na conversão de potência

## RESUMO

A variação das propriedades físicas e eletrônicas geradas pela inserção de grupamentos doadores e aceptores de diferentes eletroafinidades na cadeia polimérica foi investigada através da síntese de copolímeros conjugados contendo fluoreno e as unidades heterocíclicas etilenodioxitiofeno (EDOT), tiofeno (TH) e benzotiadiazol (Bz), em duas formas de encadeamento: na primeira os comonômeros foram dispostos de maneira alternada formando as estruturas P(FEd), P(FTh) e P(FBz), e na segunda os pares constituintes da primeira série foram conectados de forma aleatória formando as estruturas: P(FEd - FTh) e P(FEd - FBz), onde os pares conservaram a mesma proporção empregada na síntese (1:1). Assim, tanto a natureza química como a configuração estrutural foram variadas de maneira sistemática. O efeito destas variações sobre as propriedades eletro-ópticas foi investigado através de medidas térmicas, ópticas, eletroluminescentes, eletroquímicas e fotovoltaicas dos materiais. Os copolímeros alternados apresentaram melhor desempenho fotovoltaico, em comparação com os aleatórios, e o oposto foi verificado em relação às propriedades de eletroluminescência, o que foi atribuído a diferenças no nível de organização macromolecular. Contrariamente ao esperado, os copolímeros com configuração doador-aceptor (D- A) e os aleatórios, com menor *gap* não apresentaram o melhor desempenho fotovoltaico. Este resultado foi discutido levando-se em consideração morfologia, massa molar, intensidade de absorção e ordenamento macromolecular.

O copolímero alternado P(FBz) não apresentou atividade eletroluminescente detectável, provavelmente devido a sua baixa intensidade de absorção.

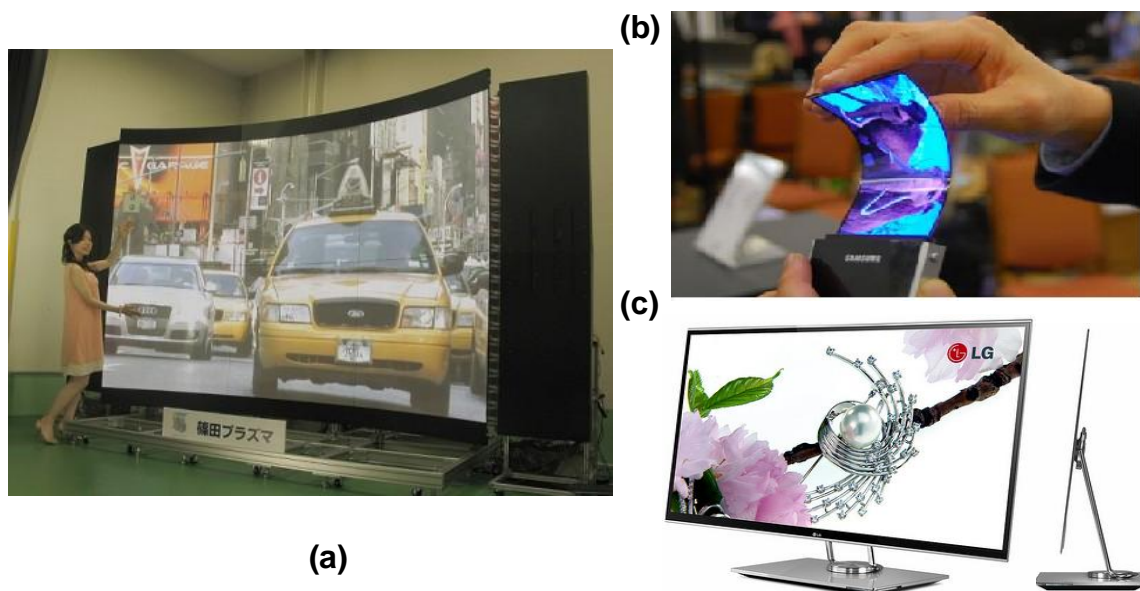
## ABSTRACT

The variation of the physical and electronic properties brought about by the insertion of donor/acceptor groups of different electroaffinities in a polymer backbone were investigated through the synthesis of conjugated copolymers containing fluorene and the following heterocyclic units: ethylenedioxythiophene (EDOT), thiophene (Th) and benzothiadiazole (Bz), in two different enchainments: In the first the comonomers were placed in an alternated way forming the structures P(FEd), P(FTh) and P(FBz), and in the second the building pairs of the first series were connected in a random configuration, forming the structures P(FEd - FTh) and P(FEd - FBz) in which the pairs were present in the same ratio as in the synthesis monomer feed (1:1). This way either the chemical nature as the monomer distribution along the chain were systematically varied. The effect of these variations upon the electro-optical properties was investigated through thermal, optical, electroluminescent, electrochemical and photovoltaic measurements. The alternated copolymers presented better photovoltaic performance as compared to the random ones, and the opposite was verified for the electroluminescent properties, which was assigned to differences at the organization level. Differently of the anticipated behavior, the alternate copolymers with lower gap and donor/acceptor (D-A) character were not the better photovoltaic materials. This result was discussed taking into account the morphology, molar mass, absorption intensity and macromolecular organization. The alternated copolymer P(FBz) did not show any detectable electroluminescence probably due to its low absorption intensity.

# 1. INTRODUÇÃO

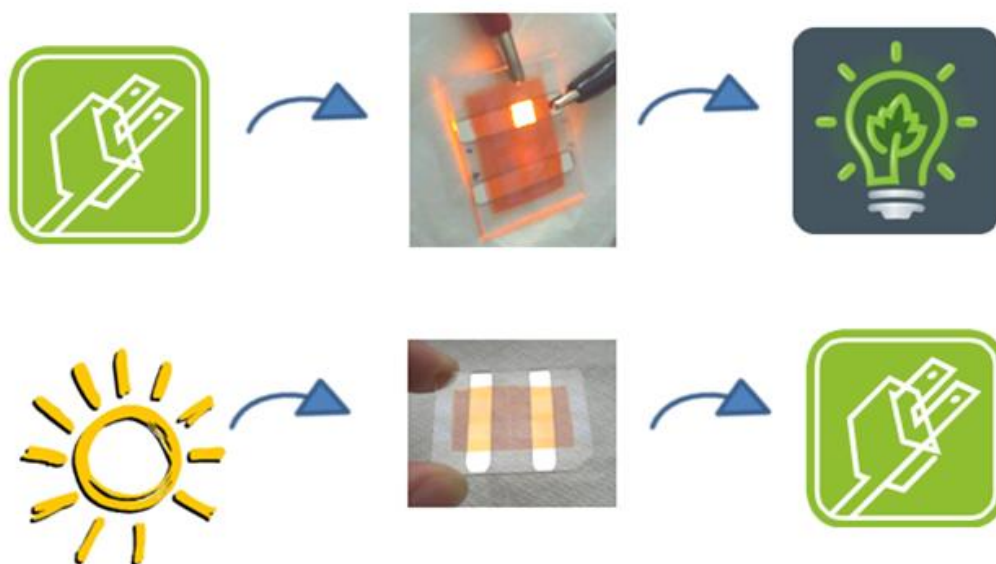
A descoberta de uma classe de polímeros conjugados na década de 90, apresentando comportamento semicondutor com possibilidades eletro (EL) e fotoluminescentes (PL) [1,2,3] despertou um enorme interesse por parte da comunidade científica e industrial. Estes novos materiais são aplicados em dispositivos para os mais diversos fins, tais como: painéis de instrumentos, mostradores de informação (displays) em telas de espessuras reduzidas e/ou de grandes dimensões, na iluminação substituindo as atuais lâmpadas ou em celulares [4].

Esta tecnologia é relativamente nova e promissora, pois os dispositivos emissores de luz poliméricos (PLEDs) possuem enorme vantagem frente aos atuais de cristal líquido ou de plasma, requerendo menor energia e proporcionando maior brilho. Outras vantagens dos PLEDs (Figura 1) incluem a possibilidade de fabricação de mostradores mais finos, leves, resistentes à manipulação, flexíveis, dobráveis, impressos e ainda com menor custo de fabricação [5,6,7]. No entanto, a principal motivação para o desenvolvimento de aplicações dos PLEDs decorre, sem dúvida alguma, da promissora evolução da área de telas planas.



**Figura 1: Exemplos de diferentes aplicações dos dispositivos emissores de luz poliméricos (PLEDs): (a) com grandes dimensões, (b) flexíveis e (c) espessuras reduzidas [8, 9,10].**

Nos PLEDs a corrente elétrica é convertida diretamente em luz. Mas com o domínio desta tecnologia, tornou-se possível a realização da ação reversa. Ou seja, ao ser exposto sob luz solar, o mesmo dispositivo pode converter luz em eletricidade. Este dispositivo é chamado de célula solar, ou célula fotovoltaica (PV). Este comportamento está representado, de forma esquemática, na Figura 2.



**Figura 2: Representação esquemática de geração de luz e eletricidade a partir de um dispositivo polimérico semicondutor [11].**

A energia solar é incomparável a qualquer outro sistema de energia convencional por tratar-se de uma fonte 100% natural, ecológica, gratuita, inesgotável e que não agride o meio ambiente. A energia solar fotovoltaica é a forma de produção de eletricidade que mais cresce no mundo atualmente. Segundo estudos do Instituto de Energia da Universidade da Califórnia e da Associação das Indústrias Fotovoltaicas Européias, desde 2003 o índice de expansão dessa indústria ultrapassa 50% ao ano [12].

Um sistema fotovoltaico pode ser aplicado em: iluminação pública e residencial, em sistemas de emergência, carregamento de baterias em geral, telecomunicações, eletrificação de escolas e postos de saúde rurais, entre outras. Para ilustrar como as novas tecnologias já estão presentes no nosso dia-a-dia a Figura 3 traz alguns exemplos.



**Figura 3: Exemplos de aplicações de células solares: poste de iluminação pública no Parque Barigui em Curitiba, eletrificação em áreas afastadas, teto solar de automóveis e acessórios [13,14].**

Atualmente mais de 85% da produção mundial de células fotovoltaicas envolve a utilização de silício cristalino. Entretanto, após muitos anos de intensa pesquisa, uma nova geração está sendo desenvolvida utilizando um tipo inteiramente novo de materiais, os semicondutores orgânicos [14,15].

O uso de materiais poliméricos como camada ativa em células solares fotovoltaicas apresenta propriedades únicas, sendo as mais importantes a processabilidade (solubilidade em solventes orgânicos), o uso de pequenas quantidades de polímero (filmes em torno de 150 nm de espessura), redução de custo (comparada às células atuais) e possibilidade de modificação química (estruturas pré-desenhadas) para ajustar a energia da banda proibida (*gap*), através da variação das energias das bandas de valência e condução e propriedades conseqüentes [16].

No Brasil, a energia solar ainda passa por uma definição de políticas públicas e esbarra no alto custo de implantação, bem como no desconhecimento de suas vantagens. Entre as propostas para melhoria desse quadro e adequação do país ao mercado mundial, está o incentivo à pesquisa e à

inovação tecnológica, a criação de um mercado consumidor e o estabelecimento de indústrias de células solares e de módulos fotovoltaicos no País.

O potencial brasileiro ainda não explorado de energia solar fotovoltaica pode ser estimado. Cada metro quadrado do território brasileiro recebe cerca de 1.900 kWh de energia do sol anualmente. Se a eficiência média for de 10% nos painéis fotovoltaicos (que transformam a energia do sol em eletricidade), cada metro quadrado do painel pode produzir 190 kWh por ano de energia elétrica. Essa energia produzida por um metro quadrado de painel é suficiente para abastecer pelo menos uma casa de médio porte mensalmente.

Segundo o mesmo estudo do CGEE (Centro de Gestão e Estudos Estratégicos) do Ministério de Ciência e Tecnologia, documentos internacionais estimam que em 2050, 50% da geração de energia no mundo virá de fontes renováveis, sendo que 25% dessa demanda serão supridos pela energia solar fotovoltaica. Outro dado aponta que populações do fim do século dependerão em até 90% das energias renováveis, das quais 70% serão fotovoltaicas [17].

Os polímeros conjugados são atualmente assunto de intensa pesquisa, focado principalmente no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos e levando-se em consideração a necessidade de maior entendimento a respeito dos mecanismos de emissão de luz e geração de corrente, considerou-se relevante estabelecer correlações entre estrutura e propriedades eletro-ópticas de sistemas poliméricos conjugados, construídos a partir de unidades comumente usadas nestes materiais. Esta motivação foi concretizada por meio de comparação dos desempenhos eletro-ópticos de copolímeros alternados e aleatórios de fluoreno com três outros comonômeros de diferentes propriedades eletrônicas e eletro afinidades sendo esses grupos: etilenodioxítiofeno (EDOT), tiofeno (Th) e benzotiadiazol (Bz).

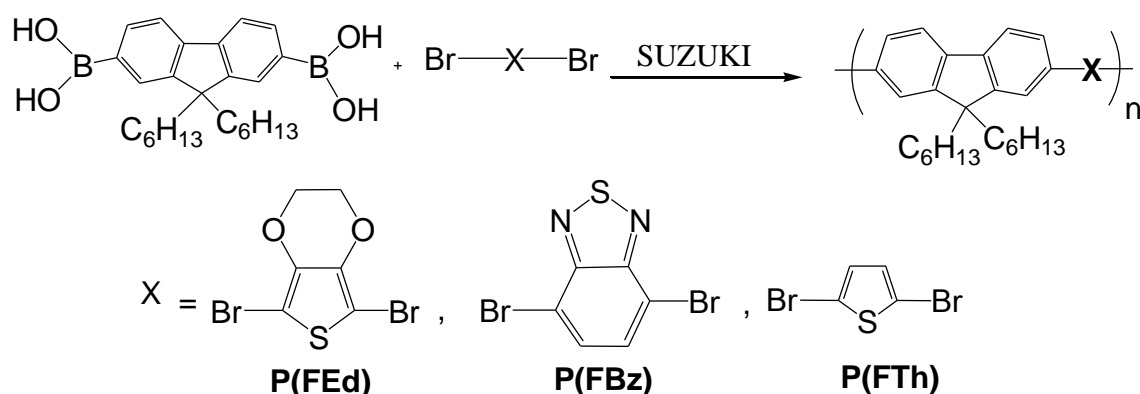
O emprego do fluoreno como unidade básica de comparação deve-se a localização de seu baixo HOMO, propício para gerar uma tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) elevado em células fotovoltaicas, conforme será comentado oportunamente no decorrer da apresentação dos resultados.

A escolha dos outros comonômeros deve-se a diferenças em eletroafinidade: EDOT e Th atuam como doador de elétrons enquanto que o Bz atua mais como um aceptor de elétrons. As arquiteturas moleculares escolhidas foram duas: na primeira, colocar as unidades fluoreno-comonômero em

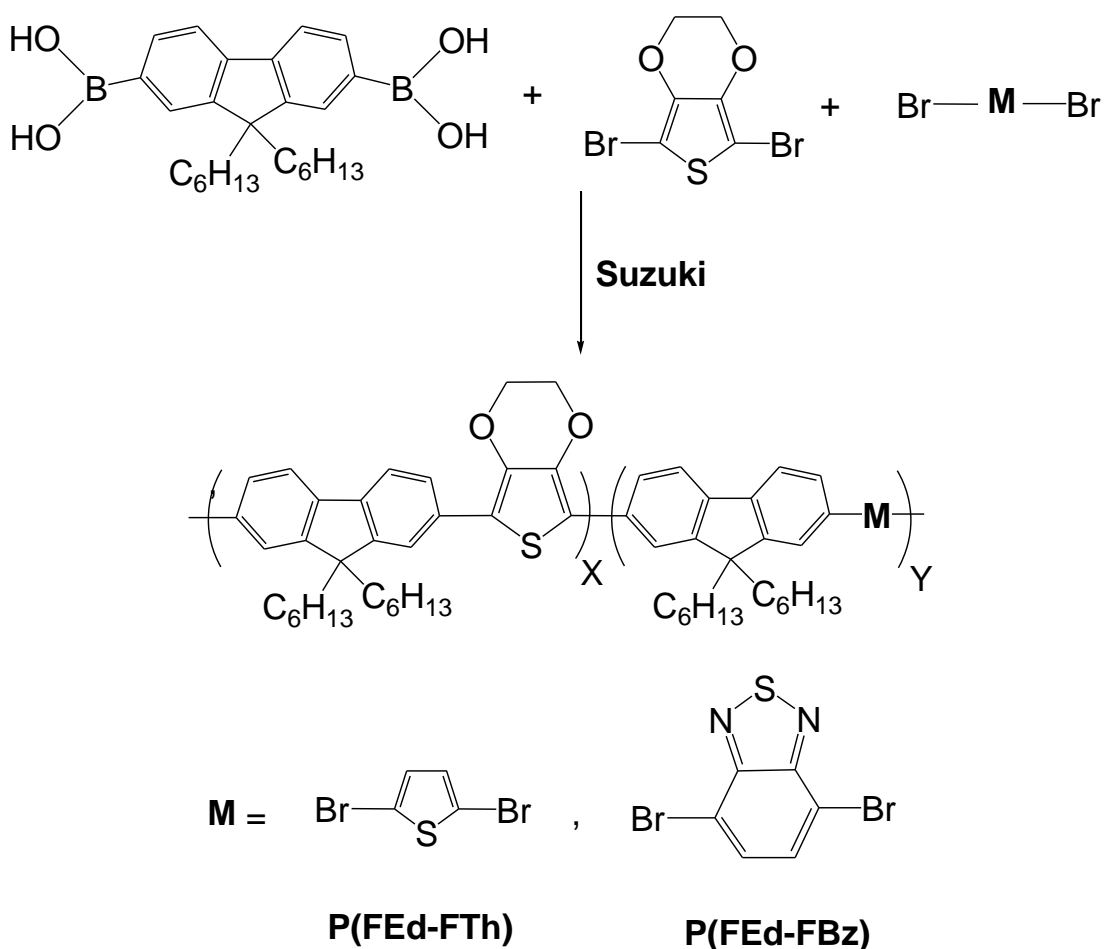


configuração perfeitamente alternada com o EDOT, ou o Th ou o Bz. Estes três pares formam a série alternada, apresentados na Figura 4. Na segunda foram construídos copolímeros onde estes pares foram unidos na mesma proporção, de modo a formar as estruturas aleatórias ilustradas na Figura 5. Essas últimas contêm além do fluoreno, dois outros co-monomeros sendo um deles sempre o EDOT.

As rotas de síntese apresentadas mostram que no primeiro caso somente estruturas perfeitamente alternadas podem se formar, enquanto que no segundo, a inserção dos pares pode ser aleatória. No entanto, assumindo-se que a reatividade dos compostos aromáticos dibromados em relação ao fluoreno borônico é muito próxima e que estes estão na mesma concentração, a maior probabilidade configuracional nesta segunda série seria a distribuição dos pares fluoreno-comonômero de forma alternada também, de maneira estatística. Para simplificar a notação, esta segunda série será denominada aleatória.



**Figura 4: Rota de síntese dos copolímeros alternados.**



**Figura 5: Rota de síntese dos copolímeros aleatórios.**

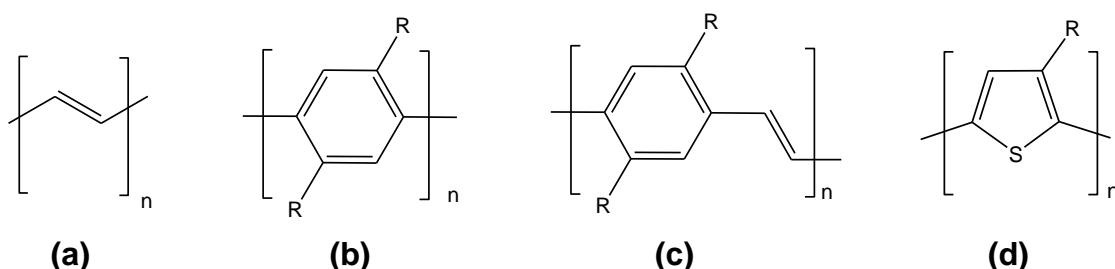
A apresentação desta tese segue o seguinte formato: Capítulo 2 trata da revisão da literatura, abordando os seguintes assuntos: estruturas e propriedades eletrônicas dos polímeros conjugados, processos fotofísicos envolvidos e tipos de reações químicas para a síntese. Além disso, são abordados os aspectos teóricos sobre as estrutura, princípio de funcionamento e métodos caracterização dos dispositivos eletroluminescentes e fotovoltaicos. No Capítulo 3 e 4 são apresentados os objetivos deste trabalho, os materiais e métodos empregados na síntese dos polímeros e na confecção dos dispositivos bem como os respectivos equipamentos utilizados para as caracterização estrutural e eletro-óptica. No Capítulo 5 são apresentados os resultados em conjunto com as respectivas discussões e, por fim, os pontos mais relevantes do trabalho estão apresentados na conclusão incluindo as perspeactivas futuras para o desenvolvimento das idéias aqui apresentadas.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1. Estruturas e Propriedades eletrônicas dos Polímeros Conjugados

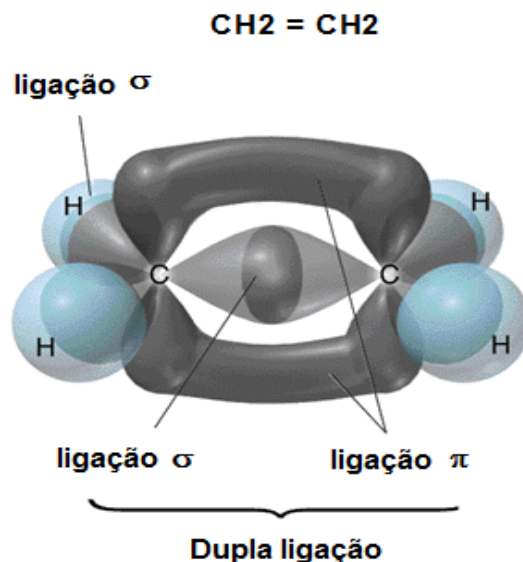
Nos polímeros conjugados os átomos de carbono da cadeia principal estão unidos por meio de sequência alternada de ligações simples e duplas ao longo da cadeia [18,19]. A característica eletrônica destes materiais decorre da natureza deste arranjo molecular, ou seja, esses polímeros apresentam propriedades semicondutoras devido à extensa delocalização dos elétrons  $\pi$  ao longo da cadeia [20]. É importante mencionar que interações intermoleculares também exercem uma influência significativa nas propriedades macroscópicas destes materiais [21].

Exemplos da estrutura química dos polímeros conjugados mais comuns estão ilustradas na Figura 6. Os grupos R podem ser átomos de hidrogênio, cadeias de alquila, ou ainda grupos contendo oxigênio, como metoxi, etoxi ou deciloxi [22].



**Figura 6: Exemplos de estruturas de polímeros conjugados: (a) poliacetileno-PA, (b) poli(p-fenilenovinileno)-PPV, (c) poli(p-fenileno-PPP, (d) poli(tiofeno).**

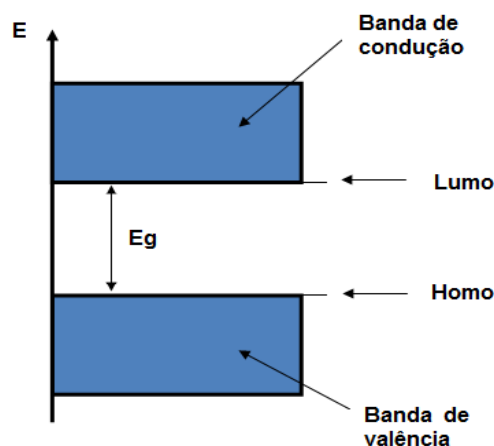
A estrutura dos polímeros conjugados se deve à configuração do orbital híbrido, do tipo  $sp^2$ , dos átomos de carbono que compõem a cadeia principal, conforme ilustrado na Figura 7. Nesse arranjo, os orbitais coplanares  $sp^2$  formam as ligações simples ( $\sigma$ ) e os orbitais não hibridizados  $p_z$  formam as ligações duplas ( $\pi$ ). Os orbitais  $p_z$  estão dispostos ortogonalmente ao plano dos orbitais híbridos e o espaçamento entre os átomos de carbono permite a superposição entre orbitais vizinhos, formando as ligações  $\pi$ . Na estrutura conjugada polimérica, a sobreposição sequenciada dos orbitais  $p_z$  promove a delocalização da densidade eletrônica acima e abaixo do plano da cadeia de polímero.



**Figura 7: Representação dos orbitais moleculares  $\pi$  e  $\sigma$  formados entre dois átomos de carbono  $sp^2$  [23].**

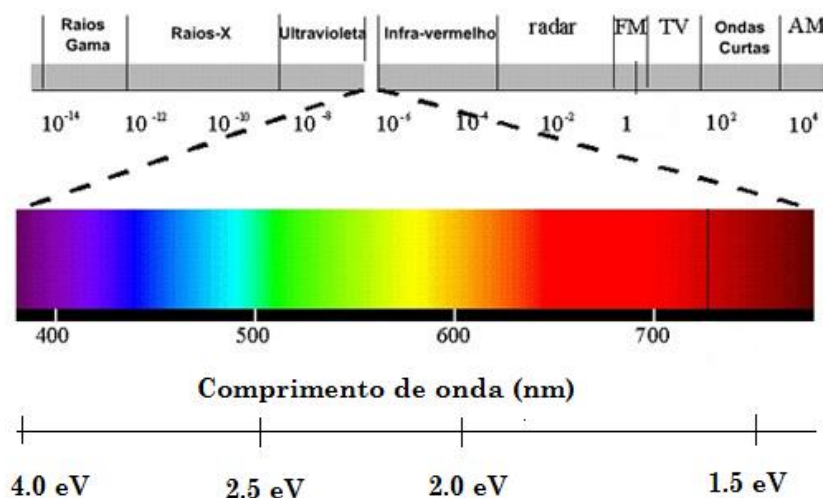
A combinação linear dos orbitais atômicos  $p_z$  dos carbonos constituintes de uma molécula conjugada gera orbitais moleculares ocupados (ligantes -  $\pi$ ) e desocupados (antiligantes -  $\pi^*$ ) com uma diferença de energia característica. A medida que a conjugação aumenta a diferença de energia entre os orbitais moleculares  $\pi$  diminui. Em um polímero conjugado, os  $n$  orbitais atômicos  $p_z$  geram orbitais moleculares ligantes ( $\pi$ ) e antiligantes ( $\pi^*$ ), com níveis de energia muito próximos entre si, que passam a responder de forma conjunta [24,25].

O conjunto dos orbitais  $\pi$  ocupados corresponde à banda de valência, e o orbital limite (orbital de fronteira) é denominado HOMO (*highest occupied molecular orbital*). O conjunto dos orbitais  $\pi$  desocupados corresponde à banda de condução e o orbital limite (orbital de fronteira) é denominado LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*). A diferença energética entre orbitais de nível LUMO e energia de nível HOMO é chamada de lacuna energética (*gap*), sendo que esta diferença energética diminui com o aumento da conjugação [26]. A representação dessa diferença energética entre os orbitais de um material semiconductor pode ser vista na Figura 8.



**Figura 8: Representação do diagrama de energias de um material semicondutor [26].**

Os polímeros semicondutores apresentam *gap* entre 1,5 e aproximadamente 4 eV, esta faixa de energia corresponde a região visível da radiação eletromagnética, como pode se vista na Figura 9, e por essa razão, essa classe de polímeros pode ser aplicada com sucesso em dispositivos optoeletrônicos [27].



**Figura 9: Espectro eletromagnético. A energia entre 1,5 e 4 eV abrange toda faixa do visível. A maioria dos polímeros conjugados emite luz neste intervalo de frequência [28].**

A absorção de um fóton promove o elétron do HOMO para o LUMO e essa energia absorvida corresponde a um comprimento de onda característico. O mesmo ocorrendo para a emissão quando o elétron volta para o estado fundamental emitindo luz. Para polímeros com *gap* próximos a 4 eV os fótons emitidos terão maior energia e menor comprimento de onda do que os polímero

de baixo gap, menores que 2 eV, pois como apresenta a equação de Planck (1) a energia é inversamente proporcional ao comprimento de onda.

$$\Delta E = h\nu = hc / \lambda \quad (1)$$

Sendo:  $\Delta E$  = diferença de energia entre os dois estados envolvidos na transição,  $h$  = constante de Planck =  $6,6256 \cdot 10^{-27}$  erg seg,  $c$  = velocidade da luz no vácuo =  $2,997925 \cdot 10^{10}$  cm s<sup>-1</sup>,  $\nu$  = frequência da radiação eletromagnética,  $\lambda$  = comprimento de onda da radiação eletromagnética (unidades em nanômetros).

### 2.1.1. Fatores que influenciam o gap de um material polimérico

O valor energético do *gap* e as posições dos níveis energéticos HOMO e LUMO são características importantes para se determinar as propriedades ópticas e elétricas de um dado polímero. O valor energético do *gap* pode ser influenciado por diferentes parâmetros, entre eles: massa molar [29], substituintes na cadeia principal, interações inter e intramolecular ( $\pi$ - $\pi^*$ ), comprimento da conjugação efetiva [30], alternância do comprimento de ligação, o ângulo de torção (desvio da planaridade), energia de ressonância (forma aromática e quinóide). Estes parâmetros afetam o *gap*, diminuindo ou aumentando seu valor energético [27,31].

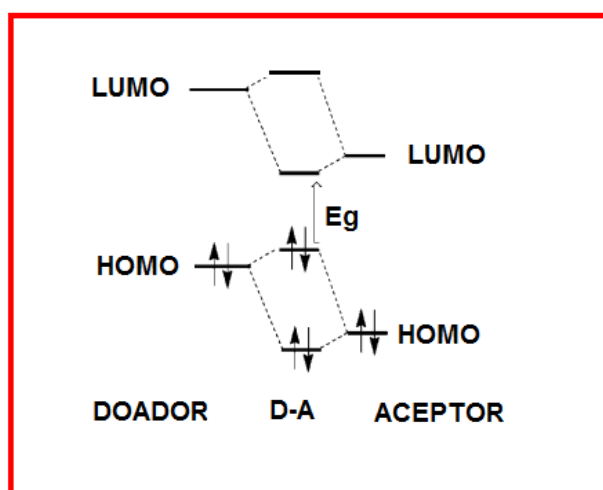
O comprimento efetivo da conjugação é dependente do ângulo de torção entre as unidades repetidas ao longo da cadeia principal do polímero. As torções podem ser controladas por meio de unidades com impedimento estérico ou cadeias laterais volumosas [2]. A planaridade ao longo da cadeia aromática resulta em polímeros de baixo *gap*, devido a uma maior delocalização dos elétrons  $\pi$  [32].

A incorporação de substituintes doadores ou aceptores de elétrons diretamente na unidade aromática da cadeia principal representa uma forma eficaz de perturbar os orbitais moleculares, através de efeitos indutivos ou mesoméricos. Em geral os grupos doadores de elétrons elevam a energia do HOMO, enquanto que os grupos retiradores diminuem a energia do LUMO, resultando na diminuição do *gap* [32,33].

Um menor *gap* também pode ser proveniente da presença de interações inter e/ou intra moleculares resultando numa conformação mais planar. Além das propriedades intrínsecas do polímero conjugado apresentadas em solução, essas interações intermoleculares no estado sólido promovem delocalização intercadeia reduzindo o tamanho do *gap*.

Outra estratégia para se obter polímeros conjugados de baixo *gap* é alternar uma unidade rica em elétrons (doador - D) com outra deficiente de elétron (aceptor - A) ao longo da cadeia principal, (estruturas D-A). Por meio deste sistema “push-pull”, ocorre uma maior delocalização dos elétrons e a formação de estruturas meso-quinóide sobre a cadeia principal do polímero, ocasionado aumento no comprimento da conjugação alternada.

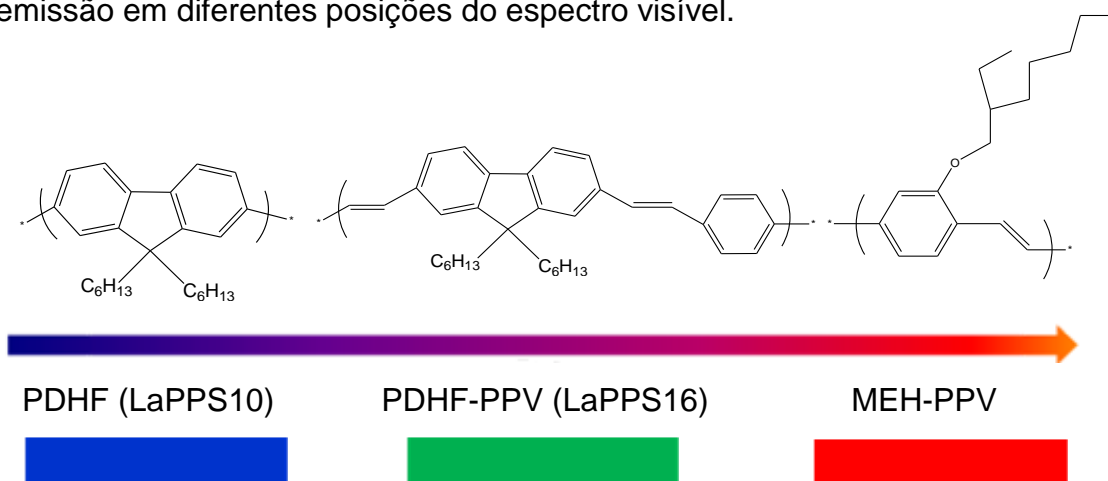
Transferência de carga intramolecular (*intermolecular charge transfer*, ICT) também pode contribuir para a redução do *gap*. Isto pode ser explicado, pelo conceito de hibridização dos orbitais moleculares entre a unidade doadora e aceptora do polímero D-A. Como pode ser visto na Figura 10, o HOMO do segmento doador irá interagir com o HOMO do segmento aceptor para produzir dois novos HOMOs para o polímero D-A. Da mesma forma, o LUMO do doador irá interagir com o LUMO do aceptor para produzir dois novos LUMOs. Após a redistribuição dos elétrons tem-se a formação de novos orbitais hibridizados para o polímero. Um maior HOMO e um menor LUMO são formados e isto leva a um menor *gap*. O grau de redução do *gap* é fortemente dependente da capacidade dos grupamentos em doar ou receber elétrons no polímero conjugado [32,34,35].



**Figura 10:** Representação das interações entre orbitais de unidades aceptoras e doadoras levando a um menor *gap* do polímero conjugado D-A [34].

Outra forma de alteração de *gap* baseia-se na modificação do comprimento da ligação alternada com a utilização de anéis fundidos, aumentando o caráter de dupla ligação entre as unidades repetitivas. Estes anéis fundidos possuem contribuição de ressonância quinóide que leva a diminuição do *gap* [33].

Modificações químicas na estrutura principal e a utilização de ramificações influenciam grandemente o *gap* do polímero, consequentemente alterando a energia do fóton em decaimento. Como essa energia está associada à cor da emissão, tal estratégia permite calibrar e ajustar as diferentes cores para os diferentes polímeros. Na Figura 11 pode-se verificar que semicondutores poliméricos com estruturas químicas levemente modificadas apresentam emissão em diferentes posições do espectro visível.



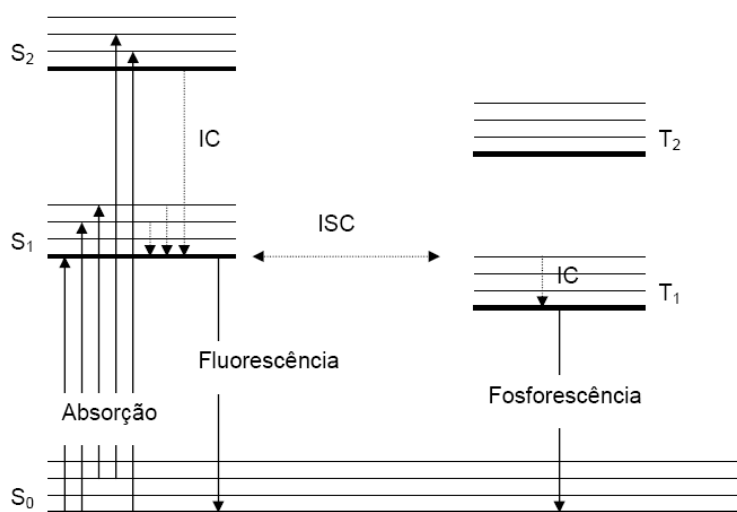
**Figura 11: Exemplos de polímeros semicondutores com diferentes cores de emissão que podem ser conseguidas com modificações simples na estrutura química.**

### 2.1.2. Processos de absorção e emissão de energia

A absorção de um fóton pela estrutura polimérica conjugada promove transição eletrônica do tipo ( $\pi$ - $\pi^*$ ), a qual se caracteriza pela formação de um par elétron-buraco (exciton) que se mantém não-dissociado por interações eletrostáticas. O decaimento do éxciton pode ocorrer por qualquer um dos processos de desativação comuns às moléculas conjugadas, representados no diagrama de Jablonski (Figura 12). A desativação radiativa pode ocorrer por meio da fluorescência (transição entre estados de mesma multiplicidade  $S_1$ - $S_0$ )

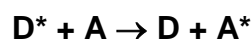


ou fosforescência (transição entre estados de multiplicidade diferente  $T_1$ -  $S_0$ ). As transições não radiativas ocorrem por meio de processos como conversão interna (IC) e cruzamento intersistema (ISC) [36].



**Figura 12: diagrama de Jablonski representando as transições em uma molécula conjugada. As setas pretas representam as transições radiativas e as setas cinza representam as transições não radiativas: conversão interna (IC) e cruzamento intersistema (ISC) [36].**

A transferência de energia do tipo Föster é outra forma de dissipação de energia não radiativa, podendo ocorrer entre moléculas de diferentes cadeias (transferência intermolecular de energia) ou entre partes diferentes de uma mesma molécula (transferência intramolecular de energia). A migração de energia é definida como a doação da energia de uma molécula (cromóforo) doadora excitada ( $D^*$ ) para outra molécula aceitadora no estado fundamental (A). Podendo ser representada da seguinte forma:



Este mecanismo de transferência de energia do tipo Föster se origina da interação dipolo-dipolo entre doador e aceitador. Nos materiais poliméricos a direção de propagação da energia de excitação tende para moléculas com comprimento de conjugação maiores (menor energia). A probabilidade do processo de transferência ocorrer é ditada por vários fatores como a superposição espectral entre o par doador – aceitador e a proximidade entre eles [36,37].

### 2.1.3. Formação de agregados

A fluorescência pode ser originada a partir de processos uni ou bimoleculares. No caso de processos unimoleculares, tem-se o decaimento radiativo característico da molécula isolada. Nos processos bimoleculares ocorre o decaimento de espécies emissoras agregadas formadas no estado fundamental ou no estado excitado (excímeros e excíplexes).

Excímeros são dímeros no estado excitado ( $[MM]^*$ ), podem ser formados pela colisão de uma molécula excitada ( $M^*$ ) com uma molécula idêntica, não excitada ( $M$ ) ou serem formados a partir de espécies agregadas no estado fundamental [36], representado na Figura 13.

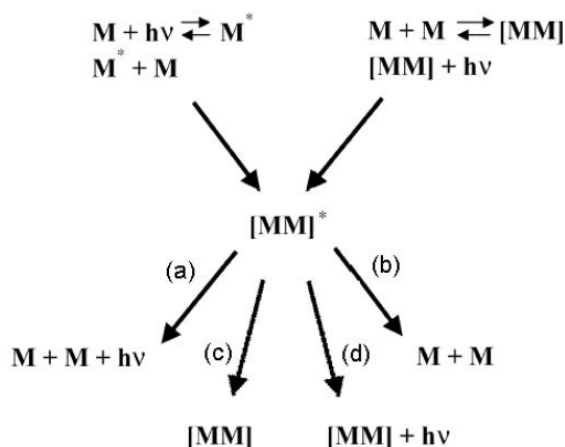
Excíplexos, por sua vez, são complexos no estado excitado [38], formados pela colisão de uma molécula excitada, doadora ou receptora de elétrons, com uma molécula diferente não excitada, receptora ou doadora de elétrons:



A formação do excímero é uma função da estrutura polimérica, sendo um fenômeno comum em polímeros e copolímeros que contêm grupos aromáticos em sua estrutura. Os excímeros não são detectáveis pela espectroscopia eletrônica de absorção [39].

Os agregados podem ser formados no estado fundamental dependendo da concentração polimérica. Neste caso, tanto o espectro de absorção quanto o espectro de fluorescência são alterados, deslocados para regiões de comprimento de onda maiores.

Os decaimentos radiativos ou não radiativos de excímeros e agregados no estado fundamental resultam nos mesmos produtos, mas são originados por diferentes mecanismos, como pode ser observado na Figura 13.



**Figura 13:** Representação da formação de excímero e das possibilidades de decaimento: (a) e (d) decaimento radiativo, (b) e (c) decaimento não radiativo.  $M$  representa uma molécula isolada no seu estado fundamental,  $M^*$  uma molécula isolada no seu estado excitado,  $h\nu$ , um fóton,  $[MM]$ , um dímero no estado eletrônico fundamental, e  $[MM]^*$ , um dímero no estado excitado [40].

A presença de espécies agregadas no estado sólido é bastante comum e tem importantes implicações no desempenho de dispositivos baseados nos polímeros conjugados: espécies intercadeias podem ser responsáveis pela diminuição da intensidade de emissão de luz ou sua total supressão, mas também podem ser benéficas para promover o transporte de cargas [41,42].

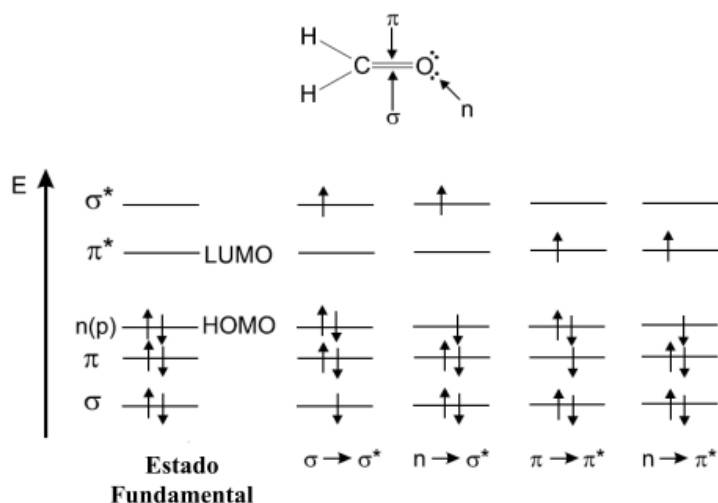
#### 2.1.4. Tipos de transições eletrônicas

Quando a luz é absorvida por uma molécula, a energia absorvida resulta na promoção de um elétron de um orbital molecular de menor energia para um de maior energia, através de várias combinações de energia cinética e potencial regido pelo princípio de Franck-Condon, que postula que a transição mais provável será aquela na qual não há alteração na posição ou no momento nuclear [43].

A molécula do formaldeído, representada na Figura 14, permite ilustrar todas as transições eletrônicas entre os diferentes orbitais e a comparação entre as energias necessárias para cada transição. Observa-se que a absorção de um fóton com energia apropriada pode promover um elétron  $\pi$  (orbital ligante) para o orbital antiligante  $\pi^*$ , esta transição é chamada de transição  $\pi \rightarrow \pi^*$ . A promoção de um elétron  $\sigma$  requer muito mais energia (absorção na região do ultravioleta) e não será abordada neste trabalho [39,43].

Assim como a molécula do formaldeído as cadeias poliméricas podem também possuir elétrons não ligados pertencentes à heteroátomos tais como o oxigênio, nitrogênio, enxofre. Estes elétrons pertencem ao orbital chamado de n, orbital molecular não participante na ligação covalente, e podem ser promovidos para o orbital  $\pi^*$ , ocorrendo à transição do tipo  $n \rightarrow \pi^*$ . Esta transição é responsável pelo caráter de transferência de carga.

Como pode ser visto na Figura 14 estas transições seguem a seguinte ordem de valores energéticos:  $n \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^* < n \rightarrow \sigma^* < \sigma \rightarrow \pi^* < \sigma \rightarrow \sigma^*$ .



**Figura 14: Níveis de energia dos orbitais moleculares para o formaldeído e possíveis transições eletrônicas [36].**

## 2.2. Dispositivos Poliméricos Emissores de Luz

Dentre os dispositivos orgânicos, os de maior destaque são os diodos emissores de luz orgânicos (OLED, organic light emitting diodes) [1,2]. O grande interesse nestes dispositivos eletroluminescentes deve-se a variedade de propriedades, entre elas: a facilidade de processamento dos polímeros conjugados e a sua aplicação na fabricação de mostradores com grandes áreas (telas planas, que podem ser finos, leves, flexíveis, com baixo custo de fabricação e principalmente baixo consumo de energia) [2,44,45].

Esse interesse iniciou-se nos anos 90 após a observação da eletroluminescência (EL) em um filme fino do polímero semicondutor o poli fenilenovinileno (PPV). Este filme tinha espessura na ordem de uma centena de nanômetros. O dispositivo utilizou uma ddp aplicada relativamente baixa ( $< 15$

V), apresentou grande ângulo de visão e eficiência na ordem de poucos lumens por Watt. O interessante desta observação foi a alta eficiência de conversão de cargas elétricas em fótons emitidos nos filmes poliméricos, apesar da descoberta da eletroluminescência de compostos orgânicos (no caso o antraceno), ter sido reportada em 1963 por Pope [5]. Na ocasião o efeito não teve repercussão devido a baixa eficiência do dispositivo.

### **2.2.1. Estrutura do dispositivo**

A configuração tradicional de um dispositivo polimérico emissor de luz (PLED) consiste em um filme polimérico inserido entre dois eletrodos, depositados em um substrato transparente, acoplados a uma fonte de potencial elétrico, conforme ilustrado na Figura 15. A luz produzida pelo polímero se deve ao decaimento das moléculas dos estados excitados moleculares, e a cor da emissão depende da diferença de energia entre os estados excitados e o estado fundamental [4,46].

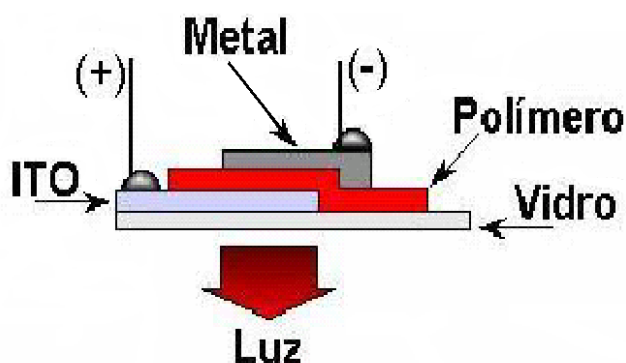
A escolha dos eletrodos é um fator importante no desempenho e no funcionamento dos PLEDs, pois eles controlam diretamente a injeção dos elétrons e dos buracos no interior do polímero, determinando assim a densidade de cargas injetadas [20,47].

O cátodo é constituído de um filme metálico de alumínio, cálcio, ouro ou magnésio, depositado por sublimação à vácuo sobre o polímero. Para que o cátodo tenha um bom desempenho no PLED é necessário que tenha uma baixa função trabalho, isto é, que a quantidade de energia requerida por um elétron para escapar do interior do material metálico seja pequena [2,46].

Alumínio é usualmente utilizado como cátodo devido ao seu baixo custo e a facilidade de manuseio, no entanto, apresenta uma alta função trabalho ( $\sim 4,2$  eV), maior que o valor da eletroafinidade da maioria dos polímeros eletroluminescentes ( $\sim 2,5$  eV) e quanto maior a diferença nessas energias, maior a barreira para a injeção de elétrons, resultando em maiores valores de ddp aplicada ao diodo. A utilização de metais com menor função trabalho, tal como cálcio ( $\sim 2,9$  eV), tem permitido o desenvolvimento de PLEDs que iniciam o processo de emissão luminosa quando submetidos a valores

bastante baixos de ddp [4,6]. Uma estratégia bastante utilizada para a redução da barreira de injeção de elétrons consiste na introdução de grupos eletronegativos na cadeia polimérica [48].

O ânodo, por outro lado, deve possuir alto valor da função trabalho, justamente para facilitar a injeção de buracos. O óxido de índio dopado com estanho (ITO) é o ânodo mais utilizado na preparação dos PLEDs por ser transparente e possuir baixa resistência superficial. Quando depositado sobre um substrato igualmente transparente, que pode ser vidro comum resulta em um LED rígido, e quando depositado sobre um filme de polímero, como de PET, resulta em um PLED flexível [2, 6,49].



**Figura 15: Estrutura básica de um dispositivo emissor de luz [46].**

Uma vez que a condutividade para cada tipo de carga não é a mesma, e depende da natureza do material, cada vez mais, são utilizadas camadas transportadoras que promovam um equilíbrio entre o número de cargas positivas e negativas que trafegam no polímero. A eficiência da etapa de transporte pode ser aumentada através da inclusão de camadas transportadoras de cargas, constituídas por filmes de materiais orgânicos (polímeros, ou moléculas de baixa massa molar dispersas em substrato polimérico) depositados entre o filme emissor e os eletrodos [50].

Um condutor de elétrons/bloqueador de buracos, denominado ETL (“electron transport layer”), pode ser utilizado como camada transportadora. Para isso, sua banda de valência deverá ter menor energia e maior afinidade eletrônica que a camada emissora confinando buracos, formando um campo elétrico na interface de maneira a promover o balanço das cargas ETL/emissor.

Analogamente, pode ser utilizado um condutor de buracos/bloqueador de

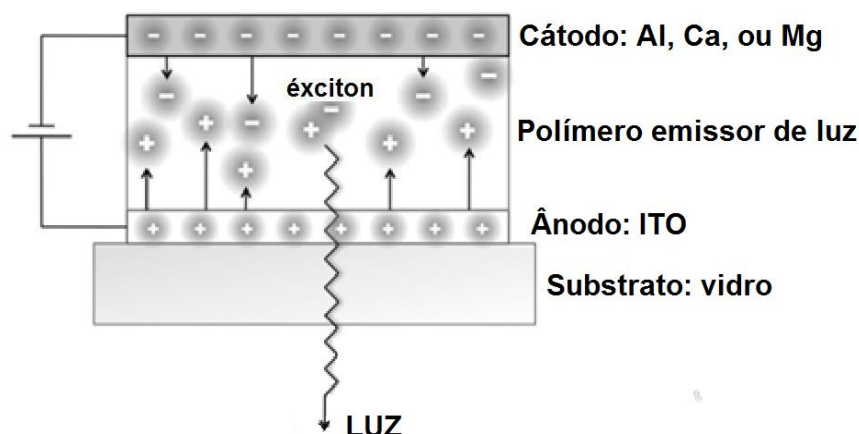
elétrons ou HTL (“hole transport layer”). Um dos materiais mais utilizados com esse fim é o PEDOT:PSS poli(3,4-etilenodioxitiofeno) e poli(estireno-sulfonado), que consiste numa mistura entre os dois polímeros condutores. Essa blenda, solúvel em água, apresenta uma alta função trabalho intrínseca ( $\sim 5,2$  eV), facilitando a injeção de buracos. Adicionalmente esta camada sobre ITO pode eliminar imperfeições existentes em sua superfície, garantindo maior regularidade da interface formada com a camada polimérica [51].

Os requisitos importantes para escolha de um material polimérico para aplicação em dispositivo emissor de luz são: a) o polímero deve ser amorfo, apresentando alta temperatura de transição vítrea, b) o polímero deve apresentar um comportamento semicondutor, c) o potencial de ionização do polímero deve corresponder, estreitamente, a função trabalho do ITO enquanto que a eletroafinidade do polímero deve se aproximar com a função trabalho do metal (catodo), d) o polímero deve apresentar excelente estabilidade química [2,51,52].

Os filmes poliméricos podem ser preparados por processos como “spin-coating”, filmes automontados ou via “casting” (deposição) [53,54].

### **2.2.2. Princípio de funcionamento**

O dispositivo funciona mediante a aplicação de diferença de potencial, o cátodo injeta elétrons na banda de condução do polímero (orbitais  $\pi^*$ ), correspondente ao LUMO e, o ânodo, por sua vez, tem a função de injetar buracos (ou vacâncias) na banda de valência (orbitais  $\pi$ ), que corresponde ao HOMO do polímero [27]. As cargas injetadas trafegam de um eletrodo ao outro na camada polimérica e, quando elétrons e buracos se encontram ocorre à formação de uma espécie denominada éxciton, que pode emitir luz, quando através do relaxamento, retorna radiativamente ao estado fundamental [51]. A Figura 16 ilustra esquematicamente este mecanismo.



**Figura 16:** Representação esquemática de um dispositivo emissor de luz de camada única. Representa a injeção de cargas através de uma aplicação de tensão, a formação do par elétron-buraco (éxciton) num estado singleto excitado e o decaimento radiativo para o estado fundamental, emitindo luz [27].

O processo de emissão de luz através de um PLED se passa pelas seguintes etapas, independentes: injeção de carga, transporte das mesmas dentro da camada ativa polimérica e a recombinação do par elétron-buraco (éxciton) com decaimento radiativo [20,27].

As maiores dos polímeros eletroluminescentes apresentam maior facilidade no transporte de buracos. Em termos de estrutura química da camada emissora, grupamentos de alta eletroafinidade aumentam a capacidade de transporte de elétrons pela matriz polimérica, enquanto que grupamentos ricos em elétrons aumentam a capacidade de transporte de buracos. O transporte de cargas pode ser afetado por impurezas, defeitos estruturais (“*traps*”), reduzindo a mobilidade influenciando diretamente o balanceamento das cargas [2,55].

A eficiência de um PLED é determinada pelo equilíbrio de cargas, pela formação dos excitons, e pela luz emitida durante a recombinação do par elétron-buraco. É necessário ter um bom balanço de injeção e mobilidade de elétrons e buracos, de modo que não haja excesso de cargas positivas ou negativas trafegando pelo dispositivo. Este desbalanceamento pode levar a uma extinção da luminescência [50].

### 2.3. Células Fotovoltaicas

Células solares poliméricas (PSC) têm atraído uma crescente atenção na comunidade científica devido as vantagens frente as células solares de silício



que são: flexibilidade, semitransparência, leveza, possibilidade de manufatura por processo de impressão contínua, o que representa redução nos custos de fabricação em comparação com as células tradicionais [56].

Por outro lado, para competir com as outras tecnologias disponíveis as células solares, baseadas em polímeros conjugados, têm que cumprir as seguintes exigências: eficiência e tempo de vida útil. Atualmente, os dispositivos fabricados a partir de polímeros semicondutores apresentam eficiência de cerca de 7% [57] e as tradicionais, disponíveis comercialmente, apresenta-se em torno de 10-12% [58,59].

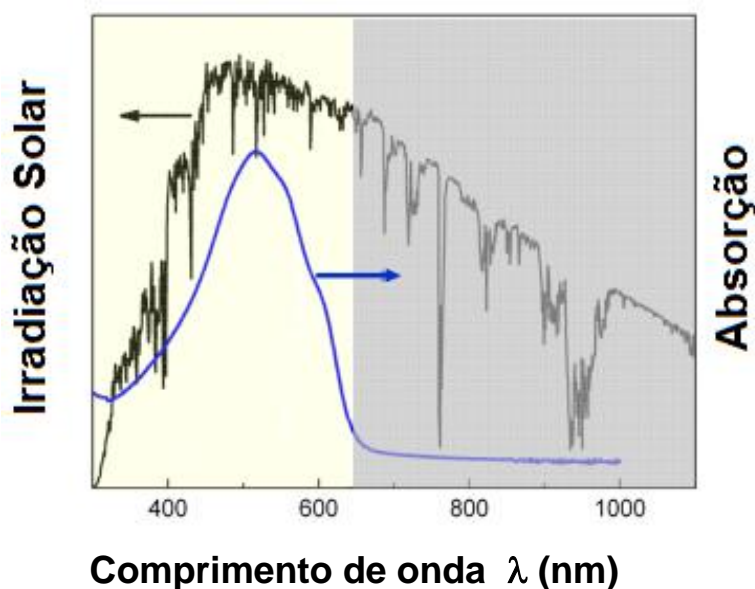
A conversão direta da luz solar em eletricidade por células fotovoltaicas é conhecida há muitos anos. Atribui-se o descobrimento à Bequerel, o qual observou uma fotocorrente quando eletrodos de platina recobertos com brometo ou cloreto de prata foram iluminados em solução aquosa. Smith e Adams foram os primeiros a reportar a fotocondutividade, em 1873 e 1876, respectivamente, trabalhando com selênio [60]. A primeira célula solar inorgânica foi desenvolvida pela empresa “Bell Laboratories” em 1954, baseada em silício e tinha uma eficiência de 6%. Com o passar dos anos, a eficiência destes dispositivos foi aumentada para cerca de 24% em células solares de Si cristalino. Hoje, células solares baseadas em silício constituem o tipo dominante e atingem 90% da fabricação de todos esses dispositivos [61].

### 2.3.1. Espectro solar

As células fotovoltaicas orgânicas geram corrente elétrica quando iluminadas, utilizando o Sol como fonte renovável de energia. Dessa maneira, as células solares exigem um material que absorva radiação nos mesmos comprimentos de onda da radiação emitida pela luz solar.

O fluxo de fótons emitidos pelo Sol em função do comprimento de onda representado na Figura 17, apresenta a maior intensidade destes fótons localiza-se na região do visível (faixa entre 400 nm e 600 nm), como exemplo apresenta-se um espectro de absorção do Poli(3-hexiltiofeno) ( $P_3HT$ ) que possui *gap* de 1,85 eV, evidenciando a importância da sobreposição espectral entre a absorção do polímero utilizado como camada ativa e a emissão da luz solar. Melhorar o

espectro de absorção em células solares é uma importante rota de otimização [62].



**Figura 17:** Irradiação solar (fluxo de fótons) em função do comprimento de onda (cor preta). Espectro de absorção do polímero P3HT com *gap* de 1,85 eV (cor azul) é incluído para comparação. Fundo mais claro no gráfico representa a região de luz visível [62].

Teoricamente, um polímero com *gap* em 2 eV (comprimento de onda de 600 nm) seria capaz de absorver apenas 17% dos fótons incidentes da luz solar, gerando uma corrente de 11,1 mA/cm<sup>2</sup>. Diminuindo o *gap* para 1,2 eV o polímero seria capaz de absorver 53% dos fótons, gerando uma corrente de 43,9 mA/cm<sup>2</sup> [63]. Isto implica em uma perda de eficiência na absorção para polímeros de grande *gap*. O importante é encontrar um ajuste de *gap* para se obter uma sobreposição entre o espectro de absorção do polímero e o da emissão da luz solar. No entanto, simplesmente fazer com que o intervalo do *gap* seja o menor possível, pode não resultar em uma boa célula solar, pois a absorção seria de fótons menos energéticos, resultando em portadores de cargas com baixa mobilidade [63].

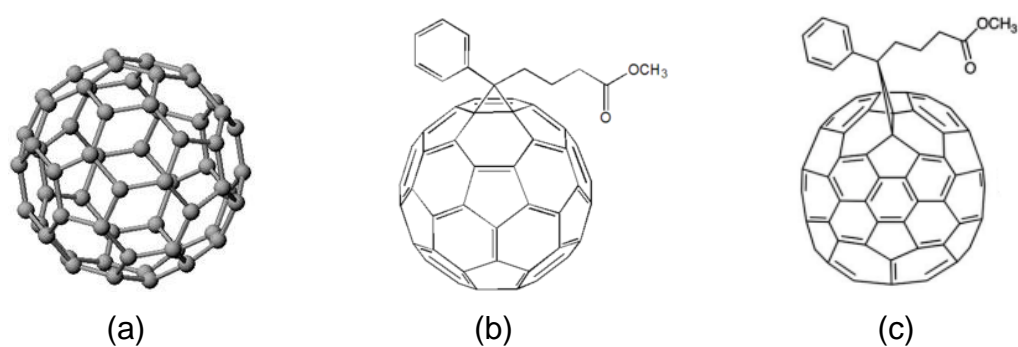
### 2.3.2. Estrutura do dispositivo

Como nos dispositivos de OLED, nas células solares orgânicas, a camada ativa fica localizada entre dois eletrodos com diferentes funções trabalho, a fim

de que se crie um campo elétrico dentro do material e assim, seja possível fazer a coleta das cargas geradas pela absorção de fótons. Um dos eletrodos deve ser transparente para permitir a entrada da luz no polímero [2].

As células fotovoltaicas apresentam maiores eficiências quando a camada ativa é composta por misturas de materiais, que devem necessariamente possuir uma diferença considerável no valor da eletroafinidade de um material em relação ao outro, formando uma rede interna de interfaces distribuídas em todo o filme. Neste sistema, um material é doador de elétrons e o outro aceitador/aceptor. Isto permite que logo após a dissociação do éxciton nas interfaces dos materiais as cargas sejam transportadas e posteriormente, coletadas pelos respectivos eletrodos [64,65].

A separação do par elétron-buraco (éxciton) em células solares poliméricas ocorre na interface entre um material aceitor de elétrons e o material doador de elétrons (polímero). O material aceitor deve possuir alta eletroafinidade e o polímero alto potencial de ionização para que a separação do par elétron-buraco seja eficiente. Verificou-se empiricamente que o potencial LUMO de um bom aceitor de elétrons deverá ser pelo menos 0,3 eV menor do que o potencial do nível LUMO do doador de elétrons [57]. Fullerenos e seus derivados solúveis, mostrados na Figura 18 são utilizados como aceptores de elétrons na maioria das aplicações.



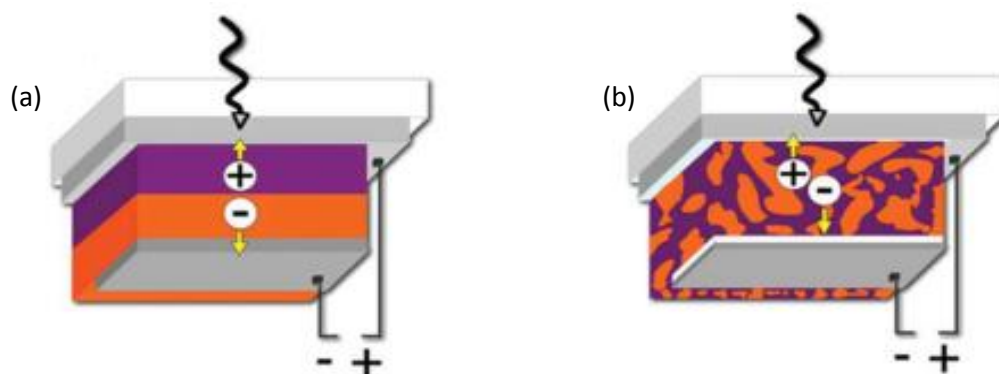
**Figura 18: Estrutura molecular de aceptores de elétrons comumente utilizados na confecção das células solares poliméricas: a) C<sub>60</sub> (b) PC<sub>60</sub>BM e (c) PC<sub>71</sub>BM [63].**

Essas estruturas apresentam a propriedade de aceitar cargas, especificamente elétrons do polímero para a molécula aceptora muito rapidamente, escala de tempo de femto segundos ( $10^{-15}$  seg), muito mais rápido que qualquer processo de decaimento competitivo. O fulereno pode aceitar mais

de 6 elétrons por molécula, fazendo com que, os elétrons foto gerados possam ser conduzidos ao eletrodo [66].

Uma das formas de colocar os dois materiais em contatos é fazer uma mistura entre eles (blenda) para formar a camada ativa. O dispositivo formado por este tipo de camada ativa é conhecido como célula solar em heterojunção de (“bulk heterojunction – BHJ”). Outra configuração utilizada é a deposição do material doador e do polímero em sequência, formando a célula solar em heterojunção de bicamada, com interfaces bem definidas [67].

O dispositivo de bicamada polímero-aceptor tem a vantagem de formar um caminho contínuo de percolação para as cargas separadas, diminuindo a recombinação. Nas célula BHJ ocorre uma melhor dissociação, pelo aumento da interface polímero-aceptor, em relação a bicamada. A blenda pode ser otimizada (relação aceitador-polímero, solvente, agitação, tratamento térmico) para obter-se uma boa percolação das cargas [68]. O tratamento térmico pode ser utilizado em dispositivos fotovoltaicos de modo a alterar a morfologia e com isso aumentar a eficiência. Isto também pode ser feito através de uso de diferentes solventes com ponto de ebulição elevado, para um maior controle da evaporação [69]. Um exemplo destas configurações está representado na Figura 19 [67].

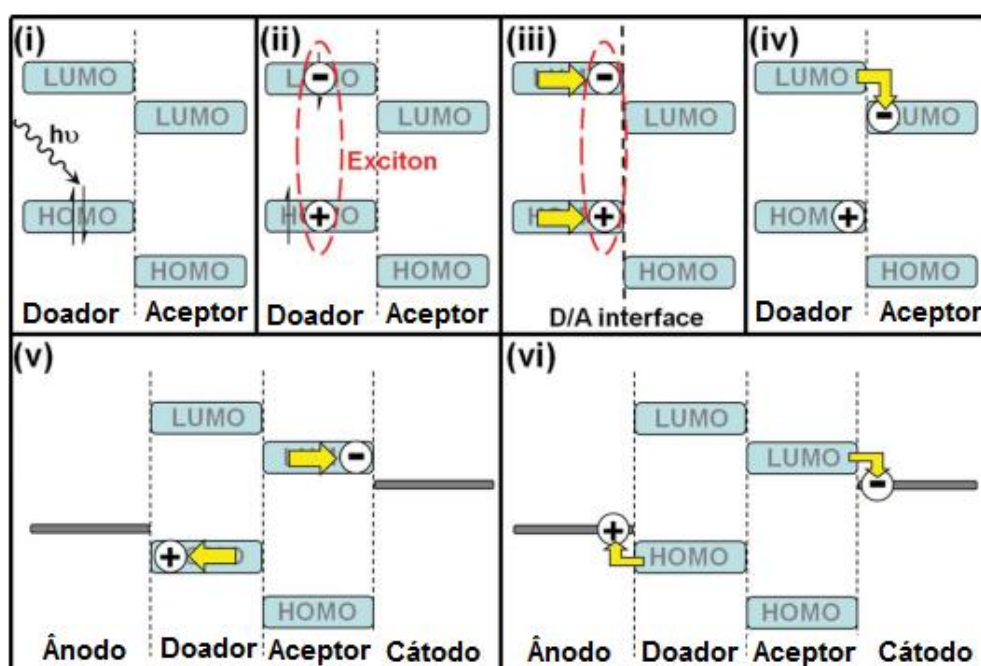


**Figura 19: Representação das estruturas de (a) bicamada e (b) BHJ em uma célula solar polimérica com a camada ativa (polímero) entre os dois eletrodos [70].**

### 2.3.3. Princípio de funcionamento

Podemos ver na Figura 20 uma representação do princípio de funcionamento de uma célula solar: a absorção dos fótons excita os elétrons  $\pi$

da camada ativa **(i)** promovendo-os do orbital molecular mais alto ocupado (HOMO) para o orbital molecular mais baixo desocupado (LUMO) do polímero. Esta promoção do elétron deixa para trás um espaço vazio no nível HOMO, carga positiva, chamado de buraco. A este par elétron-buraco dá-se o nome de éxciton **(ii)**. Após a excitação, os elétrons podem relaxar liberando a energia absorvida, a este fenômeno chama-se de recombinação, que nada mais é que a volta do elétron do orbital LUMO para o buraco no orbital HOMO. Este processo libera a energia absorvida na forma de energia radiativa (fluorescência) ou não-radiativa, que não pode ser utilizada para gerar eletricidade [70].



**Figura 20: Representação esquemática do princípio de funcionamento de uma célula solar [70].**

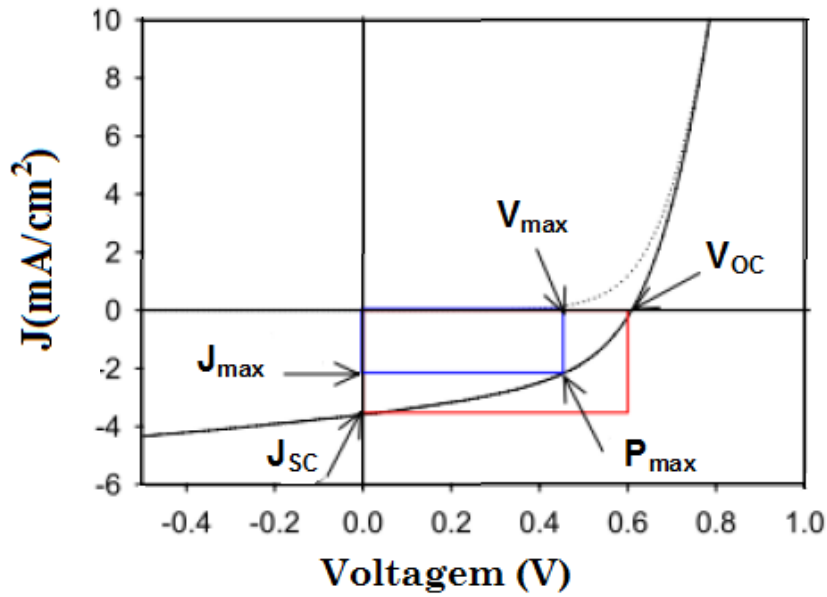
Nas células solares poliméricas ocorrem recombinações, mas não imediatamente, os éxcitons podem se difundir (caminhar) entre 4-20 nm de distância **(iii)** antes de recombinar. O éxciton pode ser dissociado em buracos e elétrons livres **(iv)**, devido à diferença de energia de ionização e de eletroafinidade entre o polímero e o material aceitador, sendo transportados para os diferentes eletrodos, devido à diferença de função trabalho entre eles **(v)**. É a percolação contínua de elétrons e buracos pelo dispositivo que gera a corrente elétrica **(vi)** [71].

#### 2.3.4. Caracterização da célula solar

Existem vários parâmetros que descrevem o desempenho das células solares, entre eles os mais úteis são: tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ), densidade de corrente de curto circuito ( $J_{sc}$ ), fator de preenchimento (FF), eficiência quântica externa (EQE) e eficiência de conversão de potência ( $\eta$ ).

A partir da curva característica de densidade de corrente em função da tensão aplicada (Figura 21) são determinados os seguintes parâmetros:

- Densidade de corrente de curto-circuito ( $J_{sc}$ ) é a corrente quando não há diferença de potencial através do dispositivo, e está relacionada com a quantidade de fótons absorvidos e a mobilidade dos portadores dos materiais no interior do dispositivo.
- Tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) é a tensão produzida quando a corrente na célula é igual a zero. Está diretamente relacionada com a diferença entre o HOMO do doador e o LUMO do aceptor. Uma grande diferença entre os dois níveis dá origem a um máximo  $V_{oc}$  (teórico), no dispositivo, no entanto quanto maior o *gap* do polímero, mais pobre é a sobreposição entre a absorção do dispositivo e o espectro solar. Isto diminui a absorção, gerando poucos éxcitons, consequentemente a célula gera uma baixa corrente e tensão de circuito aberto. Por essa razão, é de grande importância que os níveis de deslocamento entre o doador e o aceptor sejam ajustados, afim de permitir uma eficiente separação de cargas, sem perder a tensão [57,65,69].
- Ponto de potência máxima ( $P_{max}$ ) é o ponto da curva  $J \times V$  em que o produto entre a tensão e a corrente apresenta o valor máximo, assim, é o ponto de operação da célula de maior eficiência. É obtido ao variar a resistência da carga entre os valores de zero (curto-circuito) a infinito (circuito-aberto) entre os pontos de corrente e tensão.
- Tensão máxima ( $V_{max}$ ) é o valor da tensão no ponto de potência máxima ou a tensão máxima de operação produzida pela célula.
- Corrente máxima ( $J_{max}$ ) é a corrente produzida no ponto de potência máxima ou corrente máxima de operação produzida pela célula [63].



**Figura 21: Curva J-V.** As intersecções da curva J-V com o eixo x e com o eixo y são chamadas de tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) e densidade de corrente de curto circuito ( $J_{sc}$ ), respectivamente. O ponto onde o produto  $J \times V$  é o maior chama-se de ponto de potência máxima ( $P_{max}$ ) [63].

O Fator de Preenchimento (FF) é a razão entre a potência máxima produzida e o produto do  $J_{sc} \times V_{oc}$ . Estes valores podem ser retirados da curva J-V, obtida para o dispositivo. O valor de FF pode ser calculado através da equação (2). O FF descreve o formato característico da curva J - V da célula solar. Um dispositivo ideal tem curva J-V retangular, com um valor de FF aproximadamente 1.

$$FF = (J_{max} \cdot V_{max}) / (J_{sc} \cdot V_{oc}) \quad (2)$$

Onde: J= densidade de corrente ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) e V= tensão (V)

A eficiência na conversão de potência ( $\eta$ ) é uma medida da conversão da energia da luz incidente em eletricidade, e pode ser considerada como a eficiência global da célula solar. Pode ser calculada pela equação (3) [65].

$$\eta = (V_{oc} \cdot J_{sc} \cdot FF) / P_{in} \quad (3)$$

Onde:  $P_{in}$  = potência de luz incidente ( $\text{W}/\text{m}^2$ ) no dispositivo.

A potencia de radiação solar incidente de  $1000 \text{ W/m}^2$  é usada para determinação da curva  $J - V$ , padronizada de acordo com a massa do ar (AM 1.5) ao nível do mar e temperatura ambiente de  $25^\circ\text{C}$ , ou seja, equivalente à radiação solar através da atmosfera ao nível do mar, com absorção de oxigênio e nitrogênio, à  $48,2^\circ$  em relação ao zênite terrestre [63,72].

A resposta espectral é obtida pela medida da resposta elétrica sob iluminação monocromática em vários comprimentos de onda, através da eficiência quântica externa (EQE). Que pode ser obtida através da equação (4).

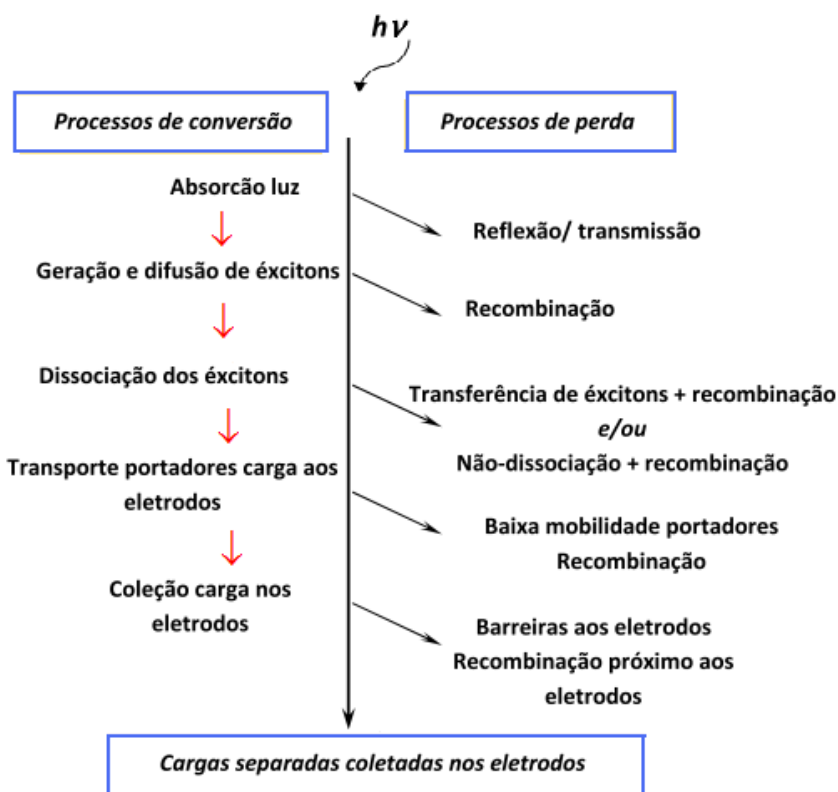
$$\text{EQE (\%)} = (1240 \cdot J_{\text{sc}}) / (\lambda \cdot I_0) \quad (4)$$

Onde:  $J$ = densidade de corrente ( $\text{mA/cm}^2$ ),  $\lambda$ = comprimento de onda (nm),  
 $I_0$  = intensidade da luz incidente ( $\text{W/m}^2$ ).

A eficiência quântica externa (EQE) é a razão entre os elétrons coletados por fótons incidentes em um comprimento de onda específico. Este parâmetro descreve a fração de fótons excitados que resultam em portadores de carga utilizáveis pelos eletrodos [73].

Em uma célula fotovoltaica são observados diversos processos de conversão a partir da absorção de fótons até a coleta de cargas pelos eletrodos, que podem ser esquematizados de acordo com a Figura 22. Os critérios que podem contribuir para a minimização das perdas de conversão de energia luminosa em energia elétrica incluem a escolha de materiais com boa mobilidade de portadores de cargas, o perfil de absorção na região espectral do UV-Vis, bem como a espessura dos filmes finos (versus comprimento de difusão dos éxcitons), entre outros.





**Figura 22: Representação dos processos de conversão e de perda que ocorrem simultaneamente em uma célula fotovoltaica.**

As principais perdas ou falhas nos dispositivos incluem perda de fótons (má absorção do espectro solar), a perda do éxciton (recombinação antes da separação da carga) e perda de portadores de carga (recombinação ou extinção antes da chegada ao eletrodo). Estudos [74] apontam que uma eficiência de conversão de energia superior a 10% pode ser possivelmente obtida através do controle da morfologia, juntamente com o ajuste do *gap*.

## 2.4. Síntese de Polímeros Semicondutores

De um modo geral, um polímero conjugado pode ser dividido em três partes: cadeia principal, ramificações e substituintes. A cadeia principal é a unidade mais importante porque rege a maioria das propriedades físicas desses materiais, tais como: níveis de energia, *gap* (lacuna energética) e interações intra e intermoleculares. As ramificações, por sua vez desempenham papel crucial na melhoria da massa molar, na solubilidade e na processabilidade dos polímeros conjugados, impactando nas suas propriedades. Por último, os substituintes, tais como, fluor, enxofre, nitrogênio, oxigênio, entre outros, são

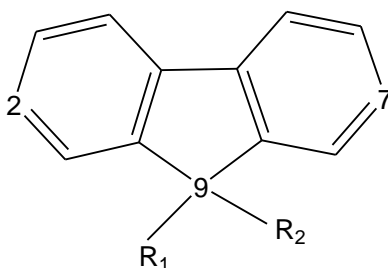
usados para ajustar as propriedades físicas dos polímeros (mobilidade eletrônica e níveis de energia) [57].

As estruturas propostas para este trabalho contêm grupamento fluoreno, devido às características que este composto pode conferir ao copolímero. Além deste grupamento houve a inserção de outros grupos com característica de aceptora (benzotiadiazol) e doadora de elétrons (tiofeno e etilenodioxítiofeno). A seguir serão apresentadas as principais características de cada grupo utilizado neste trabalho.

#### 2.4.1. Fluoreno

O fluoreno é uma molécula amplamente estudada e utilizada na síntese de polímeros eletroluminescentes e fotovoltaicos devido a sua planaridade molecular, que é proporcionada pela presença do carbono de posição 9 ( $sp^3$ ), existente entre as fenilas. A planaridade das estruturas moleculares é importante porque favorece a conjugação, aumentando a interação entre os orbitais  $\pi$ , melhorando assim a ressonância da estrutura, que influencia diretamente na cor da emissão [75].

A Figura 23 mostra a estrutura do fluoreno, onde a facilidade na substituição dos hidrogênios ligados ao carbono 9 torna os derivados do polifluoreno solúveis e, portanto fáceis de processar em solventes orgânicos. A substituição do carbono 9 também diminui os efeitos das interações intercadeia, formação de agregados, sem afetar as interações eletrônicas existentes entre os anéis aromáticos. Quando funcionalizadas nas posições 2 e 7, por meio de reações de substituição eletrofílica aromática, os derivados resultantes podem polimerizar [76,77, 78].



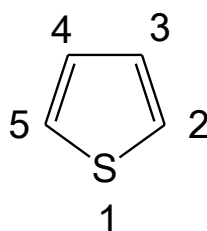
**Figura 23: Estrutura química do fluoreno ( $R_1=R_2=H$ ) mostrando as posições onde podem ser efetuadas substituições.**

As propriedades que elegem os polímeros contendo fluoreno como materiais de potencial aplicação na construção de LEDs orgânicos são: as altas eficiências tanto fotoluminescentes (PL) como eletroluminescentes (EL), excepcional estabilidade química, boa resistência térmica e oxidativa, alto coeficiente de absorção, boas propriedades de formação de película, excelentes propriedades de transporte de buraco, uma variedade de cores que podem ser obtidas pela copolimerização de monômeros de fluoreno com monômeros de *gaps* menores [79,80].

Copolímeros com fluoreno são utilizados em células solares devido à sua capacidade de ampliar a absorção e ajustar os níveis eletrônicos de energia, principalmente devido ao fluoreno possuir um nível energético de HOMO baixo, que pode gerar altos valores de  $V_{oc}$ , aumentando o desempenho fotovoltaico [32,81]. Copolímeros de fluoreno com estruturas doador-aceptor já alcançaram eficiências acima de 4% com deslocamento da absorção para 700 nm [82]. A unidade de fluoreno é um doador de elétrons muito fraco porque as unidades benzeno são relativamente deficientes em elétrons [83].

#### 2.4.2. Tiofeno

A estrutura do tiofeno, ilustrada na Figura 24, é composta por um anel heterocíclico aromático de 5 membros, contendo um átomo de enxofre. A substituição nos carbonos nas posições 3 e 4 podem diminuir os efeitos de interações intercadeias e a formação de agregados. Também podem ser funcionalizadas nas posições 2 e 5 por meio de reações de substituição eletrofílica aromática, comumente reações de bromação.



**Figura 24: Estrutura do tiofeno mostrando as posições onde podem ser efetuadas substituições.**

Polímeros à base tiofeno têm sido intensivamente estudada em termos da síntese, propriedades químicas e eletrônicas. As características mais interessantes desta classe de polímeros, que fazem com que sejam materiais

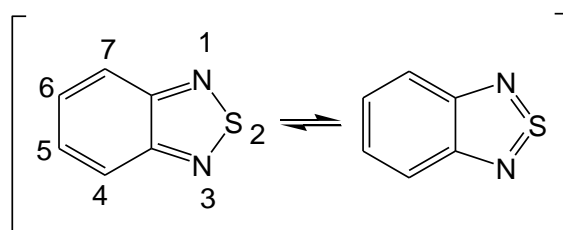
promissores para construção de LEDs orgânicos são: boa mobilidade de cargas, capacidade doadora de elétrons, alta estabilidade química, térmica e elétrica e elevada condutividade elétrica [84]. As propriedades eletrônicas podem ser modificadas pela substituições nas posições 3 e/ou 4 formando ramificações. No entanto, relativamente baixa fotoluminescência (PL) e eficiência quântica no estado sólido, tipicamente 1 e 3 %, tem limitado as suas aplicações em PLEDs [85].

Entre os polímeros conjugados para aplicação em células solares os derivados de politiofeno (PTs) apresentam as melhores propriedades elétricas e ópticas. Estas propriedades do PTs são fortemente influenciadas pela sua morfologia e organização molecular, que pode ser controlada pela mudança de substituintes e/ou conformação. Polímeros que contêm porções de tiofeno são deslocados para o vermelho em comparação com os que contêm fenileno. Isto é provavelmente devido à conformação mais planar da cadeia principal e um menor *gap* entre os anéis de tiofeno [86].

O fato dos politiofenos apresentarem baixa eficiência quântica foto e eletroluminescente é um fator positivo quando se leva em consideração os dispositivos fotovoltaicos, onde a intenção é minimizar a emissão de luz e melhorar a dissociação de éxcitons em cargas efetivas [85,87].

### 2.4.3. Benzotiadiazol

A estrutura molecular do 2,1,3-benzotiadiazol (ver Figura 25) apresenta planaridade e aromaticidade, o que possibilita a formação de estruturas bem ordenadas e até cristalinas, possuindo característica deceptor de elétrons. Devido a sua forte afinidade eletrônica a unidade de 2,1,3-benzotiadiazol é chamada de sintonizadora de *gap* [88, 89].



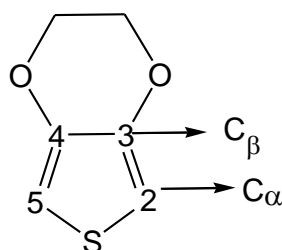
**Figura 25: Estruturas de ressonância do benzotiadiazol: forma quinóide e aromática.**

Polímeros ou oligômeros baseados em benzotiadiazol têm sido amplamente estudados nos últimos anos como camada ativa em vários dispositivos optoeletrônicos. Os derivados de benzotiadiazol são fluoróforos eficientes, e polímeros que os contêm mostraram-se promissores para utilização em dispositivos electroluminescentes. Estudos já demonstraram que pequenas porções de benzotiadiazol em politiofenos resultam na melhoria nas propriedades de emissão [79,90].

Para aplicação em células solares, polímeros contendo grupos benzotiadiazol tem sido muito estudados devido à capacidade eletro-aceptora e formação de baixo *gap*. Apresentam ainda tendência para formar estruturas cristalinas, bem ordenadas devido a forte interações entre os heteroátomos e/ou interações  $\pi$ - $\pi^*$  [57].

#### 2.4.4. 3,4-etilenodioxitiofeno (EDOT)

Muita atenção tem sido dada aos derivados de tiofeno, em particular ao EDOT, pois apresenta baixo potencial de oxidação e elevada condutividade. É um monômero muito utilizado para construção de blocos em muitos sistemas poliméricos devido as suas propriedades únicas como eletrocromismo e fotoluminescência [91, 92]. A molécula de EDOT é constituída por um anel de tiofeno e pelo substituinte dioxietileno. Devido a esse substituinte, as posições  $\beta$ , correspondentes aos carbonos 3 e 4 do anel heterocíclico de tiofeno estão bloqueadas para outras adição ou acoplamento, polimerizando apenas através da posição  $\alpha$  originando um esqueleto polimérico mais regular. A estrutura está representada na Figura 26. As posições 2 e 5 exibem reatividades semelhantes durante a reação para se obter os derivados di-substituídos EDOT [93, 94].



**Figura 26: Estrutura do 3,4-etilenodioxitiofeno (EDOT)**

O homopolímero (PEDOT) é amplamente utilizado como condutor de buracos e como eletrodo injetor de buracos em diodos emissores de luz orgânicos. Esta facilidade no transporte de buracos pode também ser observada em polímeros que contenham grupamentos EDOT como camada ativa [95].

Aplicação de EDOT em polímeros conjugados como por exemplo na construção de blocos, confere propriedades únicas, como comportamento eletrocromico e a formação de polímeros de baixo *gap*. A incorporação de uma unidade rica em elétrons, tais como EDOT, entre a segmentos dihexilfluoreno, leva a uma diminuição significativa do *gap* devido ao aumento do nível de energia HOMO [96].

#### **2.4.5. Copolímeros com estrutura doador-aceptor**

Sistemas de polímeros conjugados com arquitetura doador-aceptor (D- A) têm sido amplamente estudados para aplicações como diodos emissores de luz, transistores de película fina, dispositivos fotovoltaicos entre outros. O particular interesse em copolímeros com alternância doador-aceptor se deve as suas propriedades optoeletrônicas poderem ser ajustadas de forma eficiente por transferência de carga intramolecular (ICT) [97].

Através da copolimerização utilizando grupos com diferentes eletroafinidade forma-se os chamados polímeros do tipo doador-aceptor (D-A), os quais possuem baixo *gap* e a possibilidade de obtenção de níveis energéticos HOMO e LUMO ideais para utilização em células solares. Esta estrutura no copolímero facilita a dissociação da carga foto gerada além disso ocorre um alargamento no espectro de absorção devido a formação de duas bandas distintas [98]. Os copolímeros com estrutura D-A possuem baixo *gap* devido à maior delocalização dos elétrons  $\pi$ , conforme já discutido no item 2.1.1.

O benzotiadiazol é um dos grupos mais utilizados para construção de estruturas D-A. Os outros grupos também utilizados incluem: piridina, bitiazol, naftoselenodiazol, quinoxalina [97]. Até o momento, o polímero com estrutura daador-aceptor com maior eficiência de conversão de energia (8%) é baseada em um copolímero alternado de tieno[3,4-b]tiofeno-benzo[1,2-b:4,5-b']bitiofeno [99].

#### 2.4.6. Copolímeros aleatórios

Uma estratégia promissora para adaptar as propriedades ópticas e eletrônicas de polímeros conjugados através da síntese doador-aceptor, consiste no acoplamento de grupos heterociclos deficientes em elétrons (por exemplo, benzotiadiazol, quinoxalina, pirazina, oxazol) com anéis aromáticos ricos em elétrons (por exemplo, fluoreno, tiofeno, carbazol). A preparação destes novos materiais é particularmente interessante no caso de polímeros semicondutores, para os quais pequenas alterações nas rotas de síntese podem levar a materiais com diferentes estruturas, tornando possível a absorção e emissão em diferentes regiões do espectro [99].

A estrutura desordenada dos copolímeros aleatórios leva a presença de diferentes sequências de monômeros, formando uma pluralidade de *gaps*, aumentando a eficiência da absorção. Outra vantagem se deve a facilidade na preparação dos copolímeros aleatórios pois, os copolímeros perfeitamente alternados requerem várias etapas de síntese para a obtenção da unidade monomérica e isto muitas vezes não é necessário para os monômeros utilizados nos copolímeros aleatórios. Através dessas inúmeras possibilidades novos materiais poliméricos com propriedades eletroluminescentes e fotovoltaicas surgiram e vem sendo intensamente estudados nos últimos anos [100,101] .

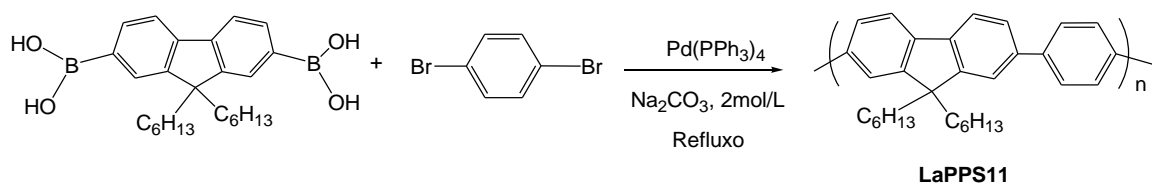
#### 2.4.7. Síntese de polímeros conjugados

Em compostos aromáticos não substituídos não ocorrem reações de adição, o que lhes garante excelente estabilidade química, de forma que, para promover a funcionalização dessas moléculas, recorre-se às reações de substituição eletrofílica aromática. Em geral, utilizam-se reações de bromação ou bromometilação nas estruturas aromáticas, uma vez que o bromo tem-se mostrado bom grupo de saída, além do fato de que reações de bromação de aromáticos apresentarem excelentes rendimentos [102]. O composto aromático bromado pode ser prontamente passível de reações de polimerização (policondensações) [2,103].

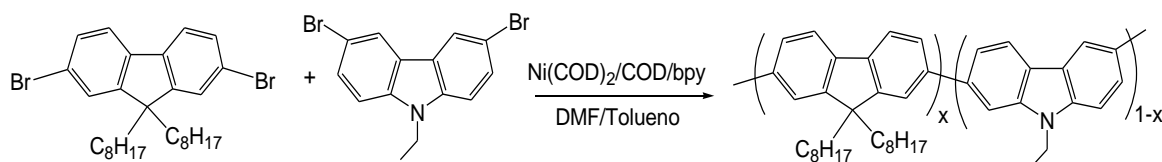
As reações de polimerização utilizadas na síntese de polímeros conjugados, solúveis em solventes orgânicos comuns, podem ser agrupadas segundo o tipo de acoplamento gerado. Assim, têm-se dois grandes grupos: o das polimerizações que acoplam os aromáticos mediante ligações simples ( $\sigma$ ) entre os carbonos aromáticos (Suzuki e Yamamoto) e o das polimerizações que originam uma unidade vinileno entre os carbonos aromáticos (Wittig, Horner, Gilch e Knoevenagel). Ambos os grupos são capazes de sintetizar homopolímeros e copolímeros. Quanto aos copolímeros, estes podem ser do tipo estatístico ou alternado.

Na Figura 27 temos exemplos de rotas sintéticas para reação de Acoplamento Suzuki e Yamamoto. A rota de Yamamoto utiliza níquel como metal de transição e envolve a reação entre arilas halogenada [104,105].

a)



b)



**Figura 27: Ilustração das rotas sintéticas para preparação de polímeros conjugados mediante formação de ligações simples entre anéis aromáticos. a) Acoplamento Suzuki [104] e b) acoplamento Yamamoto [105].**

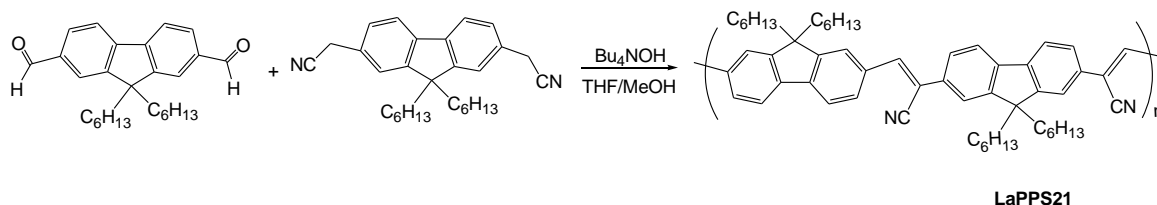
Em geral as sínteses orgânicas catalisadas por metais de transição formam ligações simples entre carbono-carbono. A reação de acoplamento Suzuki catalisada por paládio é um dos métodos mais eficazes para a construção destas ligações e também um dos mais populares nos últimos tempos [106]. Outros métodos como os acoplamentos de Kharash [107], Negishi [108], Stille [109], Himaya [110], Liebeskind-Srogl [111] e Kumada [112] estão disponíveis para esta finalidade.

Copolímeros contendo ligações vinílicas são geralmente obtidos por meio de rotas do tipo: Knoevenagel [113], Wittig [114,115] e Gilch [2,116], conforme

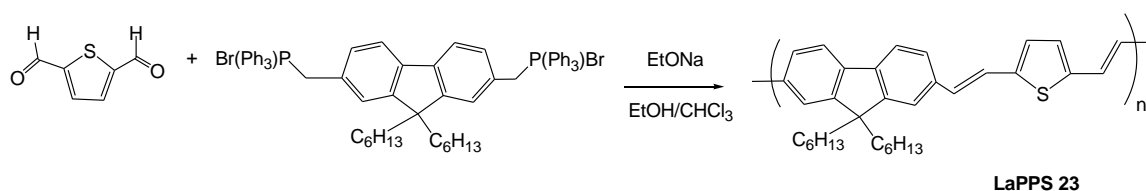


ilustrado na Figura 28. A rota de Gilch produz apenas homopolímeros ou copolímeros estatísticos. Os polímeros obtidos pela rota de Knoevenagel possuem um grupo CN, em substituição ao hidrogênio, na ligação vinílica. A rota de Wittig envolve a reação entre aldeídos e ilidas de fósforo, sendo possível a obtenção de copolímeros alternados.

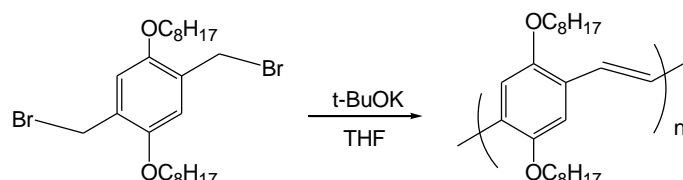
a)



b)



c)



**Figura 28: Ilustração das rotas sintéticas para preparação de polímeros conjugados mediante formação de ligações duplas entre anéis aromáticos. a) Knoevenagel [113] b) Wittig [115] c) Gilch [2] .**

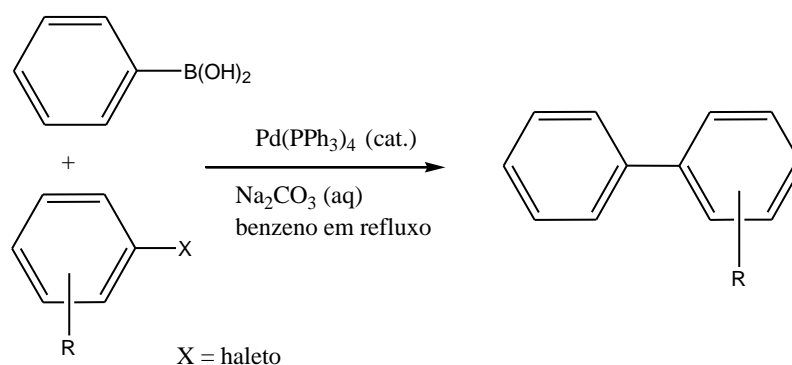
#### 2.4.8. Acoplamento Suzuki

A policondensação de Suzuki é amplamente utilizada na síntese de diversos polímeros orgânicos conjugados [35,117,118], sendo um método utilizado para o acoplamento carbono-carbono por meio de ligações simples. É baseada na reação entre um éster ou ácido borônico e o substrato halogenado (composto bromado). Foi descrita inicialmente em 1981 e devido a sua grande aplicação na química fina e na indústria, os estudos utilizando este acoplamento

proporcionou aos pesquisadores Akira Suzuki, Ei-Ichi Negishi e Richard Heck, em 2010, o Premio Nobel em Química pela contribuição no desenvolvimento de pesquisas em síntese orgânica [119].

A preferência para a reação de acoplamento Suzuki em relação as outras reações catalizadas por paládio se deve as suaves condições reacionais, disponibilidade comercial dos diversos ácidos borônicos que são ambientalmente mais seguros do que os outros reagentes organometálicos bem como a possibilidade de se usar água como solvente ou co-solvente, o que é um grande atrativo devido à dificuldade de tratamento de alguns solventes. Além disso, apresenta fácil manipulação e remoção do subproduto contendo boro contido no produto final [120].

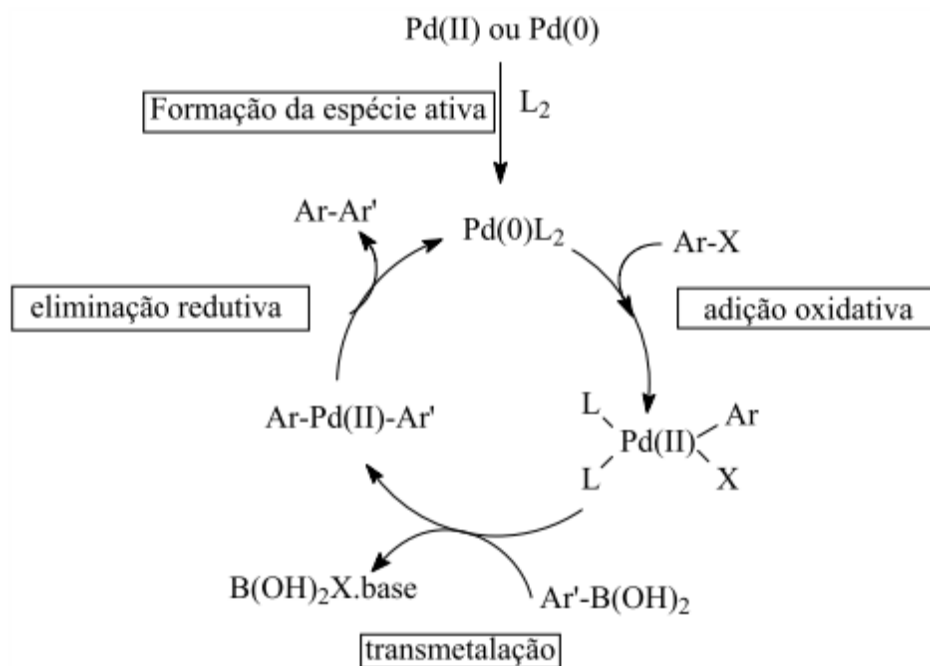
A reação típica de Acoplamento Suzuki, mostrada na Figura 29, é para formação de biarilas: o ácido fenil borônico reage com um haleto de arila em presença do catalisador  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  e da base  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (aq), utilizando benzeno ou tolueno como solvente.



**Figura 29: Reação de Acoplamento Suzuki típica de formação de biarilas [106].**

O ciclo catalítico para a reação de Suzuki é composto de três etapas básicas: adição oxidativa do haleto de arila ao metal no estado de oxidação zero, formando um intermediário divalente  $[\text{ArPd}(\text{II})\text{X}]$ , no qual ocorre a transmetalração formando o intermediário  $\text{ArPdAr}'$ . Em seguida, há a eliminação redutiva, produzindo a bifenila (produto de acoplamento) e regenerando o metal, que volta ao ciclo catalítico. O mecanismo descrito está representado na Figura 30.

Variações reacionais para a reação típica de Suzuki ocorreram ao longo dos anos, tais como: a utilização de outros solventes, THF, tolueno, benzeno e éter dietílico e mudanças de catalisadores como  $\text{Pd}(\text{II})$  ou  $\text{Pd}(0)$  [121].



**Figura 30: Mecanismo geral para reação de Suzuki [106].**

O catalisador e os compostos orgânicos estão solúveis no solvente orgânico e a base necessária para a fase de transmetalatação está solúvel em água, ou seja, a reação ocorre na interface, solvente-água. Para uma melhor eficiência na reação é necessário o uso de agentes de transferência de fase, quando os solventes são apolares como tolueno e benzeno [120,122].

A base tem sido avaliada como componente chave na reação de acoplamento Suzuki. A base mais comumente usada é  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , mas esta é muitas vezes ineficaz com substratos estereoquimicamente exigentes. Em tais casos,  $\text{Ba(OH)}_2$  ou  $\text{K}_3\text{PO}_4$  tem sido utilizado para gerar bons rendimentos. Outras bases utilizadas neste tipo de reação incluem  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{TIOH}$ ,  $\text{KF}$  e  $\text{NaOH}$ . É conhecido que a base está envolvida na esfera de coordenação do paládio e a formação da  $\text{Ar-PdL}_2\text{-OR}$  a partir de  $\text{Ar-PdL}_2\text{-X}$ , é utilizada por acelerar a etapa de transmetalatação [122].

Especificamente, neste trabalho, os polímeros foram sintetizados a partir dos monômeros dibromados 2,5-dibromo-3,4-etilenodioxitiofeno, 2,5-dibromotiofeno, dibromobenzo[c]-1,2,5-tiadiazol e do monômero boronado: o ácido 9,9'-n-di-hexil-fluoreno-2,7-diborônico, na presença de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  e usando tolueno como solvente.

### **3. OBJETIVOS**

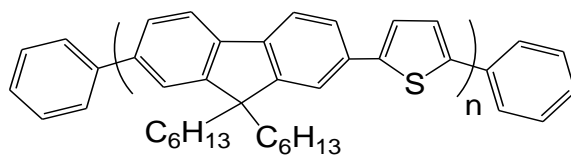
#### **3.1. OBJETIVO GERAL**

Sintetizar e caracterizar duas séries de estruturas poliméricas com variação sistemática na composição e correlacionar estas estruturas com as propriedades fotofísicas, comportamento em dispositivos (PLEDs) e em células solares.

#### **3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

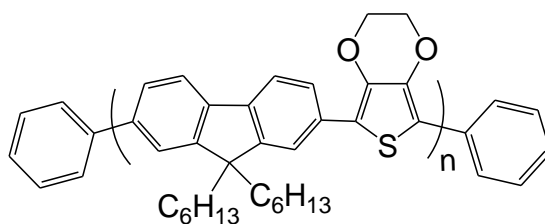
1. Sintetizar e caracterizar o monômero necessário a polimerização das estruturas desejadas.
2. Sintetizar os polímeros através de Acoplamento Suzuki.
3. Caracterizar estruturalmente os polímeros usando técnicas de ressonância magnética nuclear de prótons (RMN  $^1\text{H}$ ), análise elementar e análise da massa molar.
4. Determinar as propriedades térmicas dos polímeros sintetizados por meio de análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC).
5. Caracterizar fotofisicamente os polímeros usando técnicas de espectroscopia no ultravioleta e visível (UV-vis), de fluorescências e de excitação.
6. Avaliar e comparar os dispositivos eletroluminescentes e as propriedades fotovoltaicas.

Nas Figuras 31 a 35 estão ilustradas as estruturas poliméricas referentes a esse trabalho.



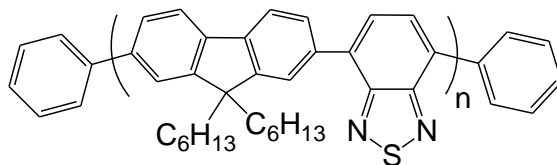
**P(FTh) ou LaPPS23**

**Figura 31: Estrutura química do poli(2,7-9,9'-di-n-hexil-fluoreno-alt-2,5-tiofeno).**



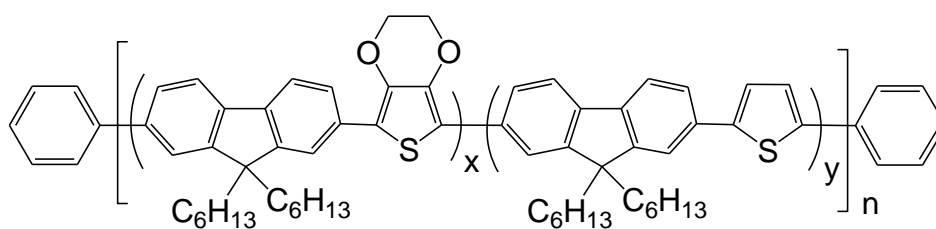
**P(FEd) ou LaPPS32**

**Figura 32: Estrutura química do poli[2,7-9,9'-di-n-hexil-fluoreno-alt-2,5-(3,4-etilenodioxitiofeno)].**



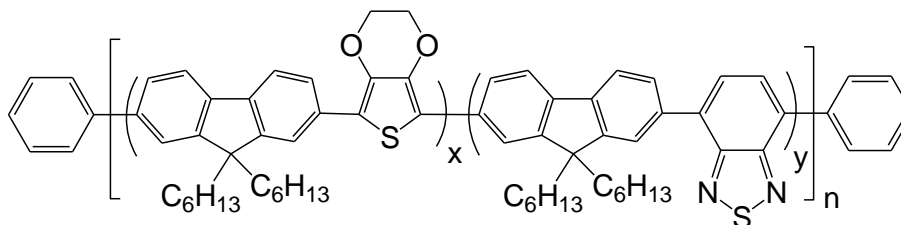
**P(FBz) ou LaPPS54**

**Figura 33: Estrutura química do poli[2,7-9,9'-di-n-hexil-fluoreno-alt-(2,3,5-benzotriazol)].**



**P(FEd-FTh)**

**Figura 34: Estrutura química do poli[2,7-9,9'-di-n-hexil-fluoreno-alt-2,5-(3,4-etilenodioxitiofeno)-co-2,7-9,9'-di-n-hexil-fluoreno-alt-tiofeno].**



**P(FEd-FBz)**

**Figura 35: Estrutura química do poli[2,7-9,9'-di-n-hexil-fluoreno-alt-2,5-(3,4-etilenodioxitiofeno) - co - 2,7- 9,9'- di - n- hexil - fluoreno-alt-benzo [1,2,5] tiadiazol].**

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Reagentes e Solventes

Os reagentes utilizados conforme recebidos foram: 3,4-etilenodioxítiofeno (Aldrich), N-bromosuccinimida – NBS (Aldrich, 99%), 9,9'-n-di-hexil-fluoreno-2,7-diborônico ácido (Aldrich, 97%), tetrakis(trifenilfosfina) Paládio (0) (Aldrich, 99%), 2,5-dibromo-tiofeno (Aldrich, 99%), dibromobenzo[c]-1,2,5-tiadiazol (Aldrich, 99%), carbonato de potássio (Vetec), 2-bromo-benzeno (Acros, 99%), cloreto de trioctilmetil amônio (aliquat 336, Acros) e sulfato de magnésio (Acros, 97%), Éter etílico P.A (Vetec), tolueno P.A (Vetec), acetona P.A (Vetec), metanol P.A (Vetec), clorofórmio-d (Aldrich, 99,9% D com TMS), sílica gel para cromatografia 0.035 - 0.070 mm (60Å) contendo indicador fluorescente (Aldrich), Óxido de índio-estanho - ITO (Delta Technologie, inc.), PEDOT-PSS (poli(3,4-etileno dioxítiofeno)-poli(4-estireno sulfonado)) (Bayer®), (2-(4-bifenil)-5 -(4-tert-butilfenil) -1,3,4 oxidiazol (b-PBD) (Aldrich), fulereno-C<sub>60</sub> (SES Research, 99,9%), substrato de vidro com uma camada de óxido de estanho dopado com flúor (FTO),

Os solventes Tetrahidrofurano - THF P.A (Vetec), ácido acético glacial (Vetec, 99%) e clorofórmio P.A. (Synth), foram tratados conforme procedimento descrito em literatura [123].

### 4.2. Equipamentos e Metodologia

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos utilizando o espectrômetro BIORAD FTS 3500 GX (DQ/UFPR) com leitura na faixa de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup>, no modo transmitância, através de pastilhas de KBr.

Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN), <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C foram obtidos em um equipamento Brücker Advance 200 MHz e 400 MHz (DQ/UFPR). Todos os espectros foram obtidos em solução de clorofórmio deuterado com tetrametilsilano (TMS) como padrão interno com sinal em 0 ppm.

As análises elementares foram realizadas no laboratório do Instituto de Química, Central Analítica, Universidade de São Paulo – USP, utilizando um equipamento CHNS 2400 Perkin-Elmer.

As medidas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram feitas no aparelho Netzsch Modelo 204 F1 (LACTEC/PR). As amostras foram aquecidas numa faixa de temperatura entre 20 a 250 °C, sob atmosfera de nitrogênio, com velocidade de varredura de 10 °C/min.

As análises termogravimétricas, TGA, foram obtidas no equipamento Netzsch TG209, (LACTEC/PR). As amostras de polímeros foram aquecidas de 20 °C até 850 °C, com taxa de aquecimento de 20 °C min<sup>-1</sup>. Entre 20°C e 550 °C foi utilizado atmosfera de N<sub>2</sub> e entre 550°C e 850°C foi usada atmosfera de oxigênio.

As massas molares e as polidispersividades dos copolímeros foram determinadas utilizando-se a cromatografia por permeação em gel em um cromatógrafo Agilent 1100 (DQ/UFPR), utilizando detector de índice de refração, padrões poliestirenos, solução polimérica: 2 mg de polímero em 2 mL de THF grau espectroscópico a temperatura ambiente.

Os voltamogramas cíclicos foram obtidos em célula eletrolítica constituída de três eletrodos conectados a um potenciostato/galvanostato PAR 273A acoplado a um computador, sendo um eletrodo de fio de prata (referência), um contra-eletrodo de platina, e para compor o eletrodo de trabalho, filmes dos copolímeros foram depositados, através do método de deposição (*“casting”*), sobre lâminas de vidros cobertas com FTO. As medidas foram realizadas a uma velocidade de 50 mV/s em acetonitrila/LiClO<sub>4</sub> 0,5 mol/L a temperatura ambiente.

Os espectros de absorção foram obtidos em um espectrofotômetro Shimadzu NIR 3101 acoplado a um computador e os espectros de emissão e de excitação foram obtidos em um espectrofluorímetro Hitachi F4500 (DQ/UFPR). Para está análise diferentes concentrações foram calculadas em relação ao mol do mero de cada polímero, utilizando clorofórmio como solvente. Os filmes foram obtidos através do vazamento (*“casting”*) de soluções, a partir da mais concentrada (C=10<sup>-3</sup> mol/L) sobre placa de quartzo. Os espectros de emissão foram obtidos entre 390 e 780 nm (faixa do visível).



Os dispositivos eletroluminescentes foram confeccionados e caracterizados no departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo (USP). A caracterização funcional elétrica foi realizada utilizando-se o equipamento Keithley Sourcemeter modelo 2410C (EPUSP) em conjunto com o colorímetro da Konica Minolta, modelo CS100A, o espectrofotômetro *Ocean Optics*, modelo HR2000 e o medidor de potência óptica OPHIR, modelo PD300-SH. Esses equipamentos permitem a obtenção das curvas  $J \times V \times L$ , sendo  $L$  a luminância ou potência óptica.

Perfilômetro Dektak 3 (DINE- Dep. Física – UFPR) foi utilizado para medir as espessuras da camada ativa nas células em bicamada.

Shimadzu SPM 9500J3 (Dep. Física – UFPR) foi utilizado na investigação da morfologia dos filmes através de Microscopia de Força Atômica (AFM) no modo dinâmico.

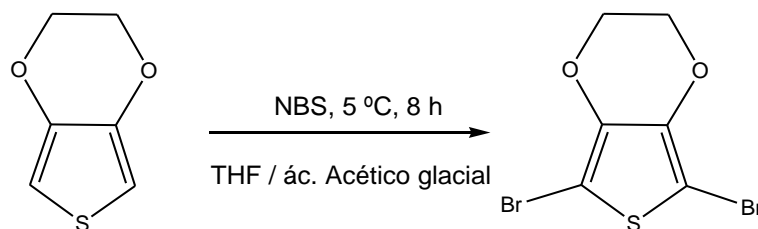
As células fotovoltaicas foram confeccionadas e caracterizadas no Laboratório de Dispositivos Nanoestruturados (DINE), Departamento de Física, Centro Politécnico, UFPR. A caracterização óptica e elétrica ocorreu através de um sistema de equipamentos composto de um picoamperímetro com fonte de tensão Keithley 6487 em conjunto com uma fonte de luz de xenônio Oriel® 66902 com potência máxima de 50–500 W e um monocromador Oriel® 77700. A simulação solar foi realizada pela adição de um filtro (Oriel®) na saída da lâmpada de xenônio fornecendo condições AM 1.5, ou seja, equivalente à radiação solar através da atmosfera ao nível do mar com absorção de oxigênio e nitrogênio, à 48,2° em relação ao zênite terrestre.

### **4.3. Reações e condições experimentais**

#### **4.3.1. Síntese do 2,5-dibromo-3,4-etilenodioxitiofeno – DBEDOT**

Uma solução de 30 mL de THF e ácido acético glacial (1:1) foi adicionada a 5,3 g (0,029 mol) de N-bromosuccinamida (NBS). A mistura foi agitada por 15 minutos a - 2°C, e então, foi adicionado à solução 2,0 g (0,014 mol) de 3,4-etilenodioxitiofeno (EDOT). A mistura resultante foi mantida sob agitação por 8 horas a 5°C. Em seguida foi lavada com água destilada até pH em torno 6,0 e o

material orgânico foi extraído com éter etílico. O extrato orgânico foi seco com sulfato de magnésio e filtrado. O solvente foi reduzido através de rota-  
evaporação à vácuo e o líquido concentrado foi purificado, inicialmente, em uma  
pequena coluna cromatográfica utilizando éter etílico como eluente. O material  
foi então concentrado e recristalizado, em 20 mL de metanol por sucessivas  
vezes até obtenção de cristais brancos. A rota de síntese está representada na  
Figura 36.



**Figura 36: Rota de síntese do 2,5-dibromo-3,4-etilenodioxitiofeno – DBEDOT**

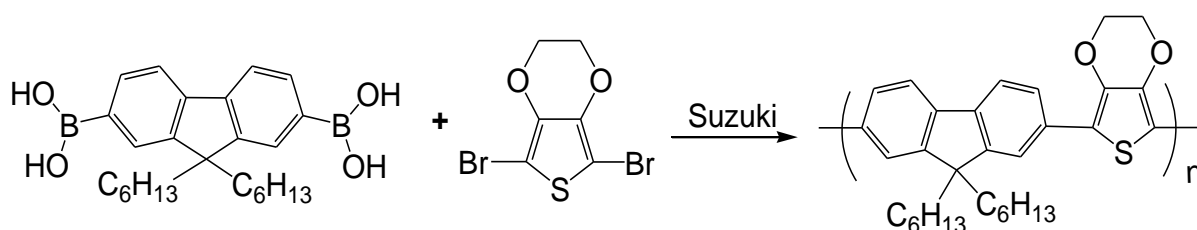
#### **4.3.2. Síntese do Poli[2,7-9,9'-di-n-hexil-fluoreno-alt-2,5-(3,4-etilenodioxitiofeno)] – P(FEd)**

Em um balão de duas bocas de 100 mL foram adicionados 0,583 g (1,38 mmol) de 9,9'-dihexilfluoreno-2,7 ácido diborônico, 0,406 g (1,35 mmol) do DBEDOT, 2,146 g (0,015 mol) de carbonato de potássio e 0,032 g (0,028 mmol) do catalisador tetrakis (trifenilfosfina) paládio(0). A mistura foi desaerada com argônio e após 30 minutos, sob agitação, foram adicionados 30 mL de tolueno e 15 mL de água destilada com 3 gotas de aliquat 336, com auxílio de uma seringa. A mistura reacional foi mantida sob refluxo, em torno de 90 °C e atmosfera de argônio por 72 horas. Após este período, foi adicionado 2-bromo-benzeno (1,1 equiv. em relação ao monômero ácido diborônico), e mantida a mistura reacional por mais 24 horas sob as mesmas condições. A mistura reacional foi então resfriada a temperatura ambiente e adicionada gota a gota em uma solução de 200 mL de água e metanol (1:10 v/v) gelada, sob agitação. A rota de síntese está representada na Figura 37.

O material precipitado foi filtrado e purificado e o processo de purificação foi feito em duas etapas:

1) O material foi passado em uma pequena coluna cromatográfica, utilizando clorofórmio como eluente, filtrado, rotoevaporado, adicionado gota a gota em uma solução de 200 mL de metanol gelado (reprecipitado) e filtrado.

2) O pó obtido foi colocado em um sistema de extração por Soxhlet em metanol por 24 horas. Finalmente, seco à vácuo. O rendimento da polimerização foi de 71%.



**Figura 37: Rota de síntese do copolímero alternado P(FEd).**

#### **4.3.3. Síntese do Poli[2,7-9,9'-di-n-hexil-fluoreno-alt-(2,3,5-benzotiadiazol)] – P(FBz)**

Em um balão de duas bocas de 100 mL foram adicionados 0,511 g (1,21 mmol) de 9,9'-dihexilfluoreno-2,7 ácido diborônico, 0,348 g (1,18 mmol) do dibromobenzo[c]-1,2,5-tiadiazol, 2,542 g (0,0184 mol) de carbonato de potássio e 0,348 g (0,00184 mol) do catalisador tetrakis(trifenilfosfina) paládio(0). A mistura foi desaerada com argônio por aproximadamente 30 minutos, sob agitação, então foram adicionados 40 mL de tolueno e 15 mL de água destilada com 3 gotas de aliquat 336, com auxílio de uma seringa. A mistura reacional foi mantida sob refluxo, em torno de 90 °C e atmosfera de argônio por 72 horas. A rota de síntese está representada na Figura 38.

A mistura reacional foi então resfriada a temperatura ambiente e adicionada gota a gota em uma solução de 200 mL de água e metanol (1:10 v/v) gelada, sob agitação. O material precipitado foi filtrado e purificado. O processo de purificação ocorreu da mesma maneira que no P(FEd). O rendimento da polimerização foi de 62%.

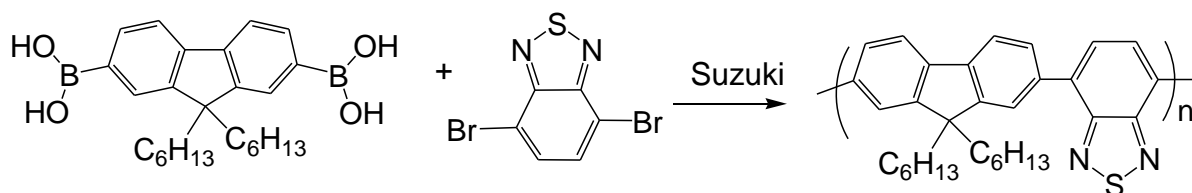


Figura 38: Rota de síntese do copolímero alternado P(FBz).

#### 4.3.4. Síntese do Poli [2,7-9,9'-di-n-hexil-fluoreno-alt-2,5-(3,4-etilenodioxitiofeno)-co-2,7-9,9'-di-n-hexil-fluoreno-alt-tiofeno] - P(FEd-FTh).

Os mesmos passos da síntese de polimerização do P(FEd) foram utilizados exceto para a adição de diferentes proporções dos monômeros 2,5-dibromo-3,4-etilenodioxitiofeno (DBEDOT) e 2,5-dibromo-tiofeno. Onde, 0,507 g (1,20 mmol) do monômero 9,9'-di-hexilfluoreno-2,7-diborônico ácido, 0,177 g (0,59 mmol) do DBEDOT, 0,176 g (0,59 mmol) 2,5-dibromo-tiofeno, 2,146 g (0,015 mol) de carbonato de potássio e 0,032 g (0,028 mmol) de catalisador tetrakis (trifenilfosfina) paládio(0) são adicionados ao balão de 100 mL. Sua purificação foi efetuada da mesma forma apresentada, anteriormente, para o P(FEd). O rendimento da polimerização foi de 73% e a rota de síntese está representada na Figura 39.

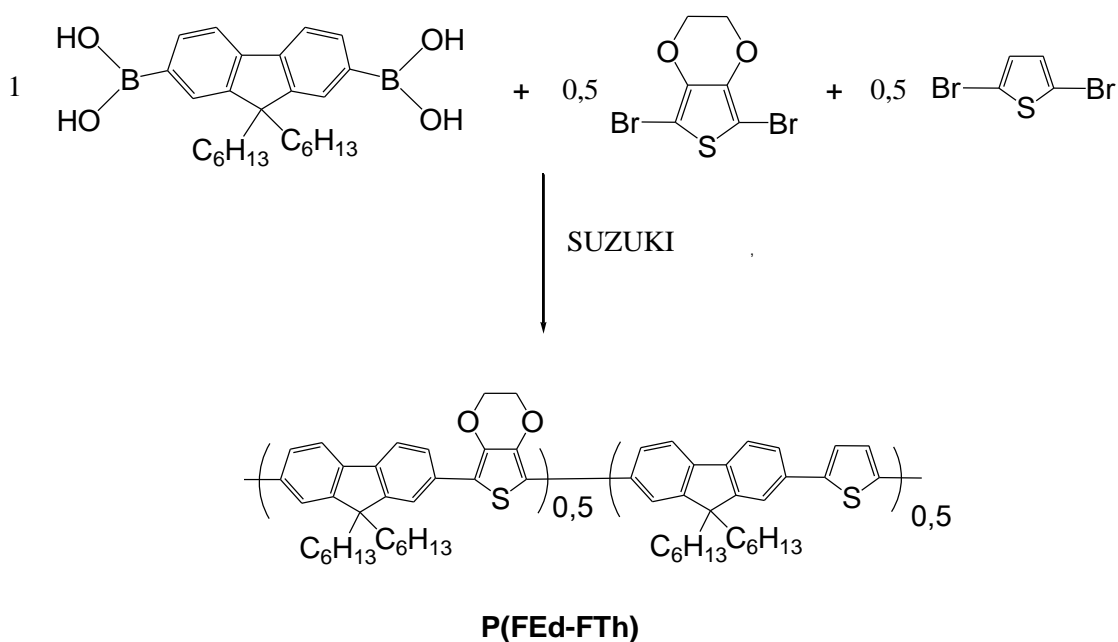


Figura 39: Rota de síntese do copolímero aleatório P(FEd-FTh).

#### 4.3.5. Síntese do Poli [2,7-9,9'-di-n-hexil-fluoreno-alt-2,5-(3,4-etilenodioxitiofeno) – co - 2,7- 9,9'- di - n- hexil - fluoreno-alt-benzo [1,2,5] tiadiazol] – P(FEd-FBz).

Síntese semelhante à polimerização do P(FEd) exceto para a adição de diferentes proporções dos monômeros. Foram adicionados ao balão de 2 bocas de 100 mL 0,507 g (1,20 mmol) de 9,9'-dihexilfluoreno-2,7-diborônico ácido, 0,177 g (0,59 mmol) de DBEDOT, 0,174 g (0,59 mmol) de dibromobenzo[c]-1,2,5-tiadiazol, 2,146 g (0,015 mol) de carbonato de potássio e 0,032 g (0,028 mmol) de catalisador tetrakis (trifenilfosfina) paládio (0). Sua purificação foi efetuada da mesma forma apresentada anteriormente para o P(FEd). A rota de síntese está representada na Figura 40 e o rendimento da polimerização foi de 76%.

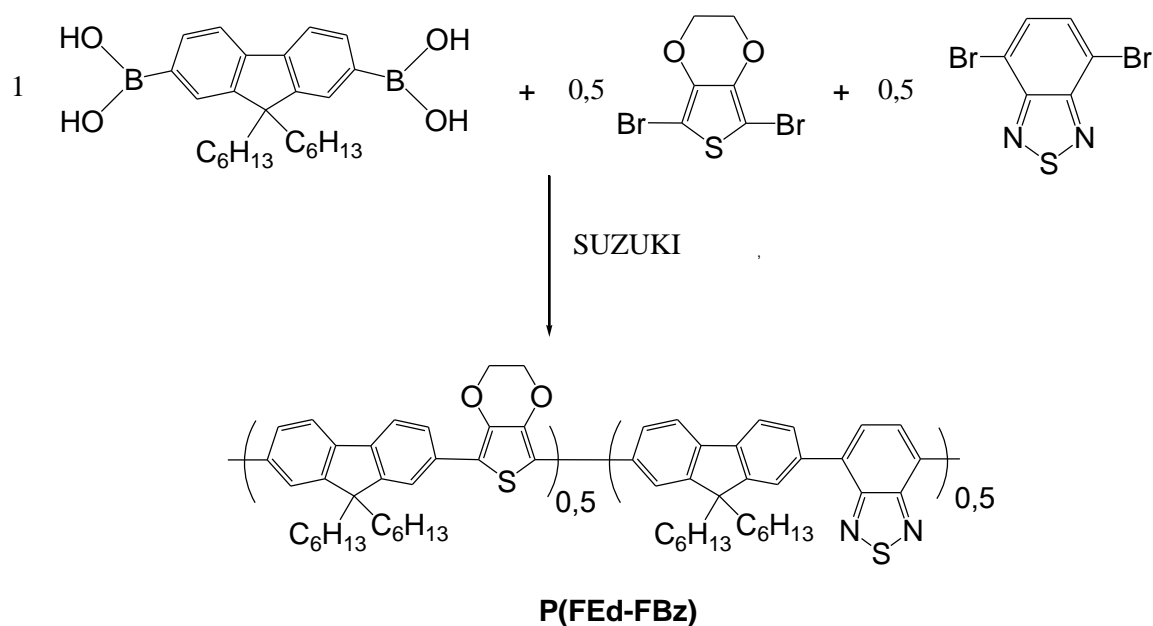


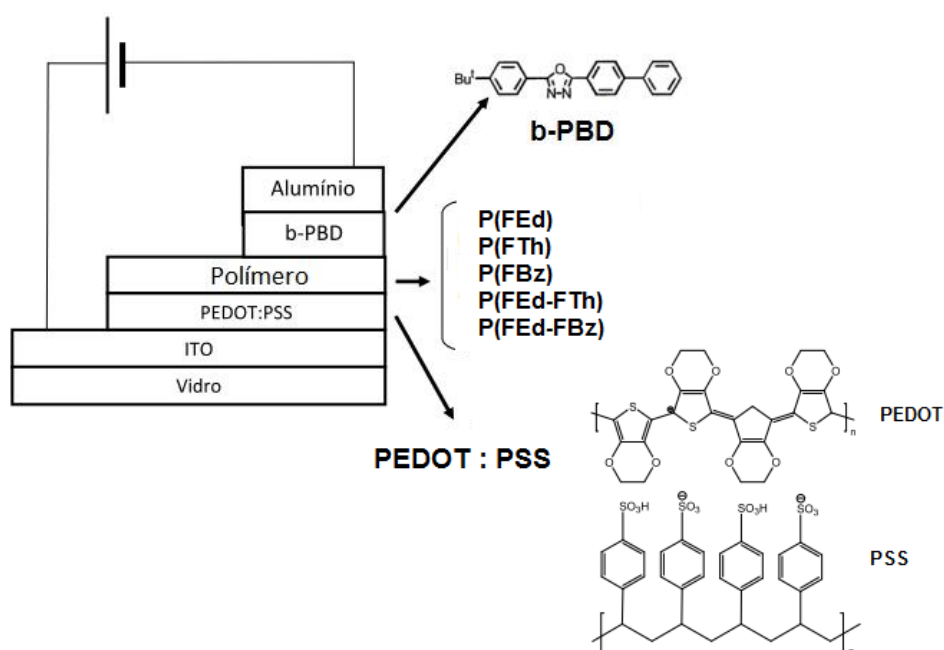
Figura 40: Rota de síntese do copolímero aleatório P(FEd-FBz).

#### 4.3.6. Confeção de dispositivo eletroluminescente

As soluções dos polímeros (20 mg/mL) em clorofórmio, foram filtradas e depositadas pelo método de centrifugação “spin-coating” em placas de óxido de índio-estanho (ITO) previamente recobertas com polietilenodioxitiofeno dopado

com poliestireno sulfonado (PEDOT:PSS) em atmosfera inerte de argônio. O condutor de elétrons (2-(4-bifenil)-5-(4-tert-butilfenil)-1,3,4 oxidiazol (b-PBD) foi evaporado sobre o polímero à vácuo e em seguida protegido por uma camada de alumínio.

Os dispositivos emissores de luz produzidos a partir dos polímeros P(FEd), P(FBz), P(FEd-FTh) e P(FEd-FBz) foram construídos com a seguinte arquitetura: Óxido de índio-estanho (ITO)/Polietilenodioxitiofeno dopado com poliestireno sulfonado (PEDOT:PSS)/Polímero/(2-(4-bifenil)-5-(4-tert-butilfenil)-1,3,4 oxidiazol (b-PBD)/AL, conforme estrutura apresentada na Figura 41.

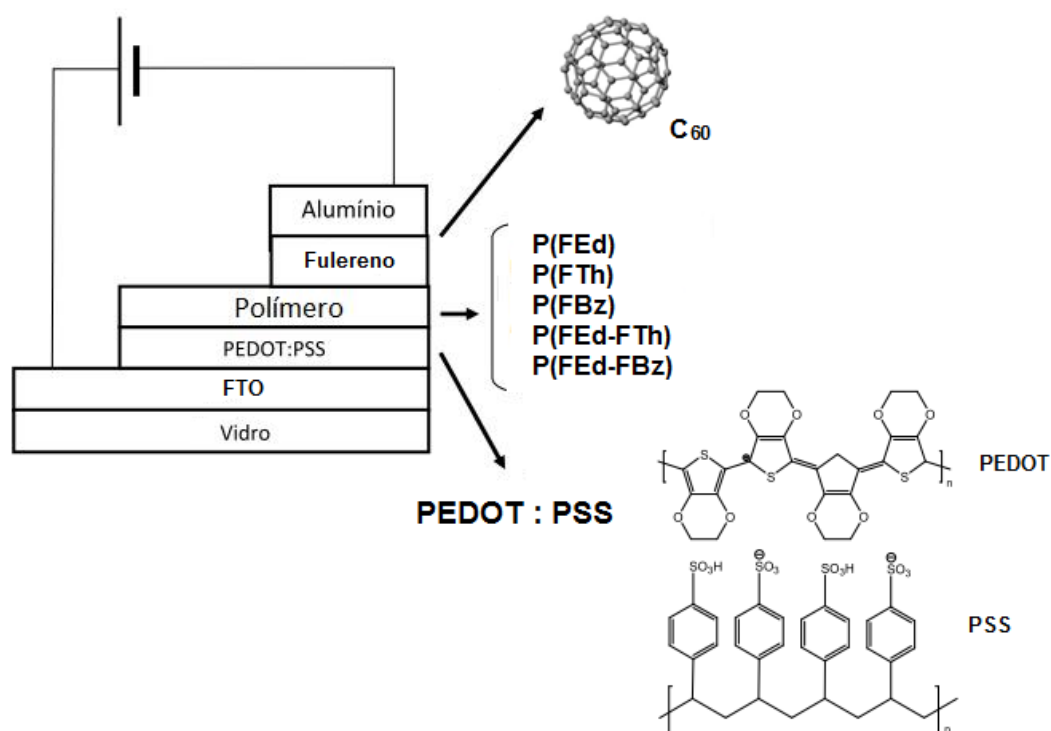


**Figura 41: Diagrama esquemático da estrutura empregada para confecção dos dispositivos.**

#### 4.3.7. Confecção da célula fotovoltaica

As soluções dos polímeros sintetizados (5 mg/mL em clorofórmio) depositadas pelo método de deposição “spin-coating” (900 rpm) em placas de óxido de estanho dopado com flúor - FTO previamente recobertas com polietilenodioxitiofeno dopado com poliestireno sulfonado (PEDOT:PSS). Após a deposição dos filmes foi realizado um tratamento térmico a 70°C por 5 minutos, a vácuo.

O fulereno -  $C_{60}$  foi evaporado sobre o polímero sob vácuo ( $6,10^{-6}$  mbar), submetido novamente ao tratamento térmico de  $70^{\circ}\text{C}$  por 5 minutos e então protegido por uma camada de alumínio. Os dispositivos fotovoltaicos produzidos a partir dos polímeros P(FEd), P(FTh), P(FBz), P(FEd-FTh) e P(FEd-FBz) foram construídos com a seguinte arquitetura: Óxido de estanho dopado com flúor (FTO)/Polietilenodioxitiofeno dopado com poliestireno sulfonado (PEDOT: PSS) / Polímero / Fulereno ( $C_{60}$ ) / AL, conforme estrutura apresentada na Figura 42.



**Figura 42: Diagrama esquemático da estrutura empregada para confecção dos dispositivos fotovoltaicos.**

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. Sínteses e Caracterizações

#### 5.1.1. Monômero dibromo 3,4 etilenodioxitiofeno (DBEDOT)

O procedimento experimental descrito para a obtenção do monômero **DBEDOT** e a sua purificação foi adaptado a partir de dados da literatura [124,125].

A bromação do 3,4-etilenodioxitiofeno (EDOT) foi feita com bromosuccinamida (NBS) a qual ocorre por mecanismo radicalar, em baixa temperatura, em presença de luz, catalisada por ácido acético glacial, e envolvendo o bromo elementar como reagente iniciador. A NBS liberta um radical bromo, iniciando uma sequência de reações em cadeia por abstração dos átomos de hidrogênio aromáticos pertencentes ao EDOT. O mecanismo sugerido está apresentado na Figura 43.

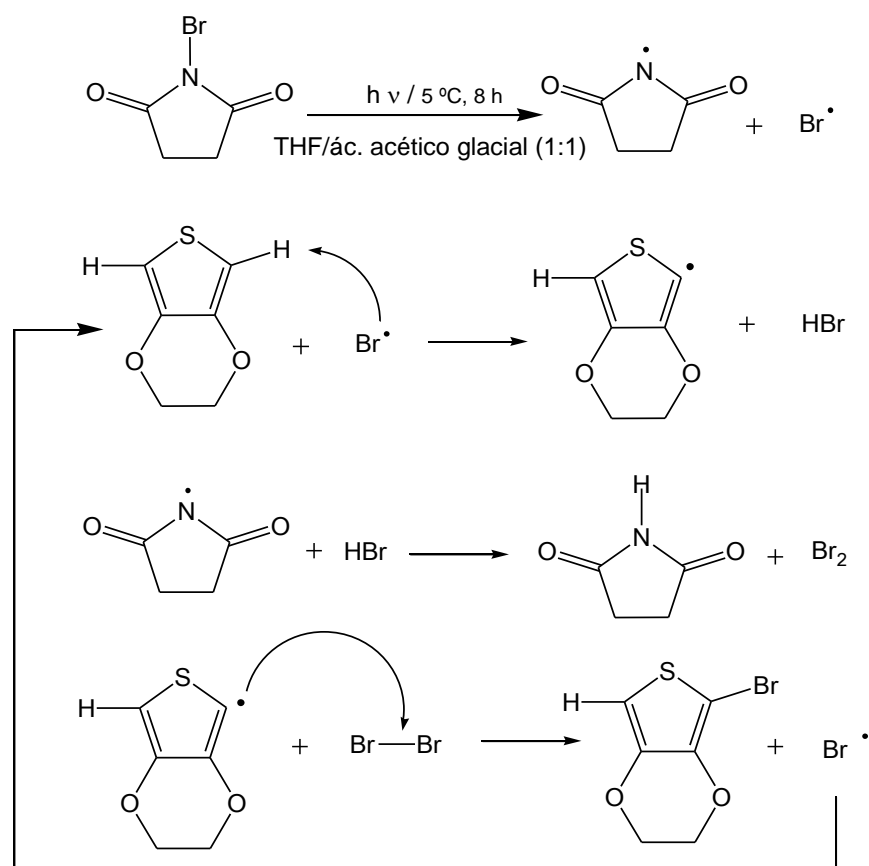


Figura 43: Mecanismo sugerido de bromação do DBEDOT com NBS [126,127,128].



A reação é bastante exotérmica, portanto, é necessário manter a temperatura a  $-2^{\circ}\text{C}$  até completa adição dos reagentes. A cor da solução muda de amarelo claro para laranja e ao final da reação é possível verificar uma cor esverdeada e a presença de cristais. Após a separação da fase orgânica com éter etílico e evaporação do solvente observou-se a necessidade de passar o material obtido por uma pequena coluna cromatográfica de sílica gel usando como eluente éter etílico, para obter cristais completamente brancos após a cristalização. O monômero DBEDOT é um sólido branco, cristalino, conforme apresentado na Figura 44, solúvel em solventes orgânicos comuns, tais como clorofórmio, tetrahidrofurano, diclorometano, dimetilformamida, acetona e éter etílico [124,125].



**Figura 44: Imagem fotográfica dos cristais de DBEDOT.**

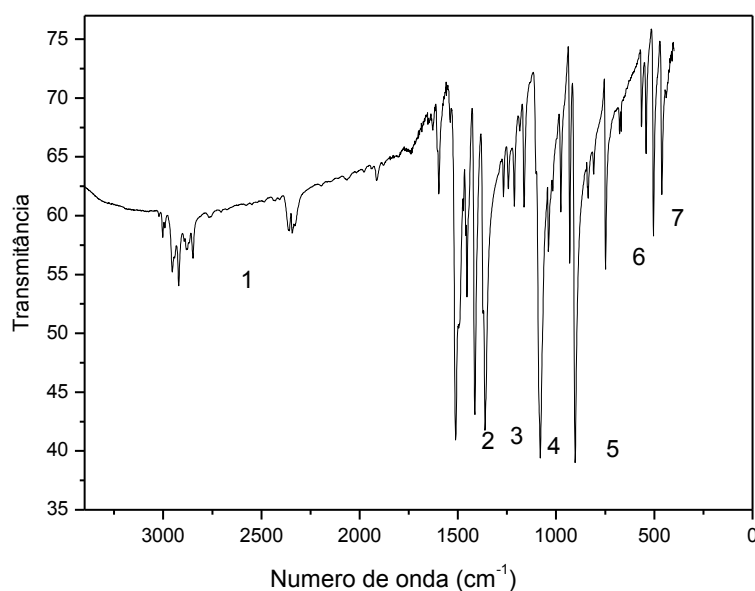
As soluções de DBEDOT são bem estáveis mesmo sob aquecimento ou refluxo. No entanto, algumas dificuldades no armazenamento do DBEDOT no estado sólido à temperatura ambiente foram observadas, como: polimerização formando PEDOT, escurecimento do material, oxidação. Para sua conservação é necessário manter o produto no freezer com temperatura em torno de  $-18^{\circ}\text{C}$ .

Tiofenos bromados, ricos em elétrons, apresentam baixa estabilidade e tendem a se decompor quando concentrado. Compostos como DBEDOT, espontaneamente polimerizam no estado sólido, produzindo PEDOT, cristais ou fibras azuis escuro com brilho metálico [124]. A síntese de bromação do EDOT apresenta bons rendimentos, acima de 70%, desde que os devidos cuidados com a temperatura de reação sejam observados.

- **Caracterização por Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)**

A caracterização do DBEDOT foi realizada inicialmente por FTIR em pastilha de KBr. Na Tabela 01 as bandas características da estrutura, assinaladas no FTIR da Figura 45, foram listadas e correlacionadas às vibrações correspondentes, de acordo com a literatura [125,129].

Os estiramentos  $\text{CH}_2$  do anel oxietileno são atribuídos as bandas do infravermelho em aproximadamente  $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ . As bandas entre  $1480\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas ao estiramento do anel de tiofeno. As bandas intensas, fortes em  $1080\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas aos estiramentos das ligações C-O-C.  $750\text{ cm}^{-1}$  correspondem às vibrações C-S na estrutura cíclica [130].



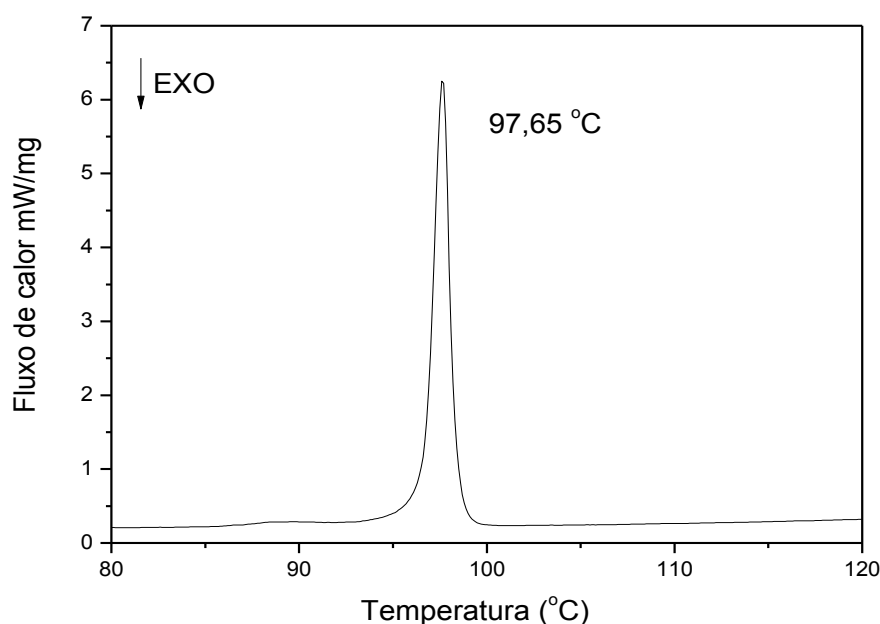
**Figura 45: Espectro de FTIR do monômero DBEDOT.**

**Tabela 01 – Vibrações assinaladas no espectro FTIR do DBEDOT [130].**

Região	Banda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Vibrações
1	2.928	$\nu_{\text{C-H}}$ – anel oxietileno
2	1.518	$\nu_{\text{C-C}}$ – tiofenos
3	1.350	$\nu_{\text{C-O-C}}$ – anel oxietileno
4	1.080	$\nu_{\text{C-O-C}}$ – anel oxietileno
5	898	$\nu_{\text{as}}$ – anel oxietileno
6	750	$\nu_{\text{C-S}}$ – tiofeno
7	508	$\delta_{\text{C-Br}}$ – tiofeno

- **Análise por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)**

A análise por DSC forneceu uma curva de fluxo de calor por temperatura que serviu para verificar a pureza do DBEDOT, está apresentada na Figura 46. Pode ser observado um pico endotérmico, indicando que somente um tipo de molécula estava presente na amostra analisada. O pico, situado a 97,6°C foi atribuído à fusão do material e está de acordo com a temperatura apontada pela literatura [124,125].



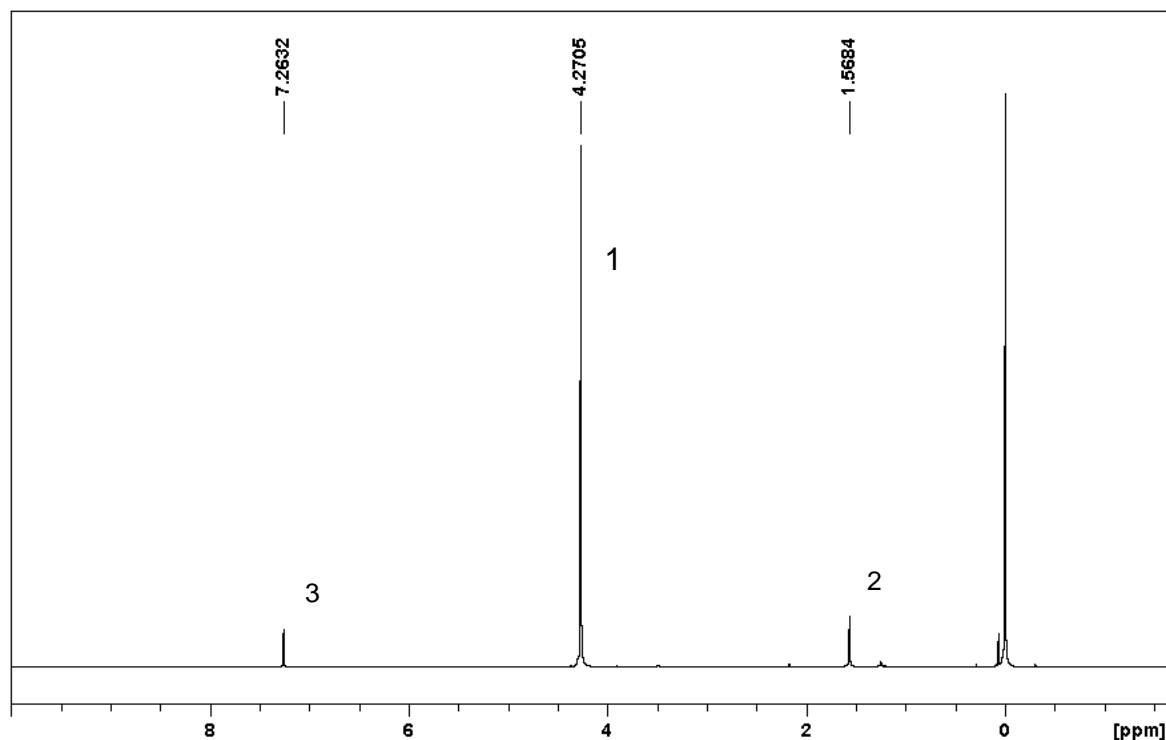
**Figura 46:** Curva obtida pelo ensaio de calorimetria diferencial de varredura do DBEDOT.

- **Análise por Ressonância Magnética Nuclear (RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$ )**

Com a análise de Ressonância Magnética Nuclear foi possível confirmar a obtenção da estrutura desejada. O solvente utilizado foi clorofórmio deuterado contendo trimetilsilano (TMS) como padrão interno absorvendo em 0 ppm.

No espectro de RMN  $^1\text{H}$ , Figura 47, foram identificados os deslocamentos químicos associados aos hidrogênios da estrutura em 4,27 ppm. A integração da área sob os picos determinou o número de hidrogênio que correspondem a este sinal, indicando a presença de 4 hidrogênios, relacionados com os dois grupamentos  $\text{CH}_2$  presentes no anel oxietileno. É importante observar que não

existem sinais em torno de 6 ppm, região onde se encontram os hidrogênios ligados ao anel de tiofeno (hidrogênios aromáticos). Estes resultados confirmaram que a reação ocorreu com sucesso. A Tabela 02 apresenta os valores de deslocamento químico dos sinais observados correlacionado com a estrutura do monômero sintetizado [125,129].



**Figura 47: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do DBEDOT.**

**Tabela 02: Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN  $^1\text{H}$  do DBEDOT.**

	$\delta(\text{ppm})$	
1	4,27 (m, 4H)	
2	1,56 (água)	
3	7,26 (clorofórmio)	

A Figura 48 apresenta o espectro de  $^{13}\text{C}$  NMR do DBEDOT. Todos os picos foram identificados e correlacionados com os carbonos da molécula e

apresentados na Tabela 03. O solvente utilizado foi o clorofórmio deuterado apresentando pico padrão em 77,03 ppm .

O sinal mais importante neste espectro está em 85,53 ppm, que corresponde ao carbono bromado do anel de tiofeno [129].

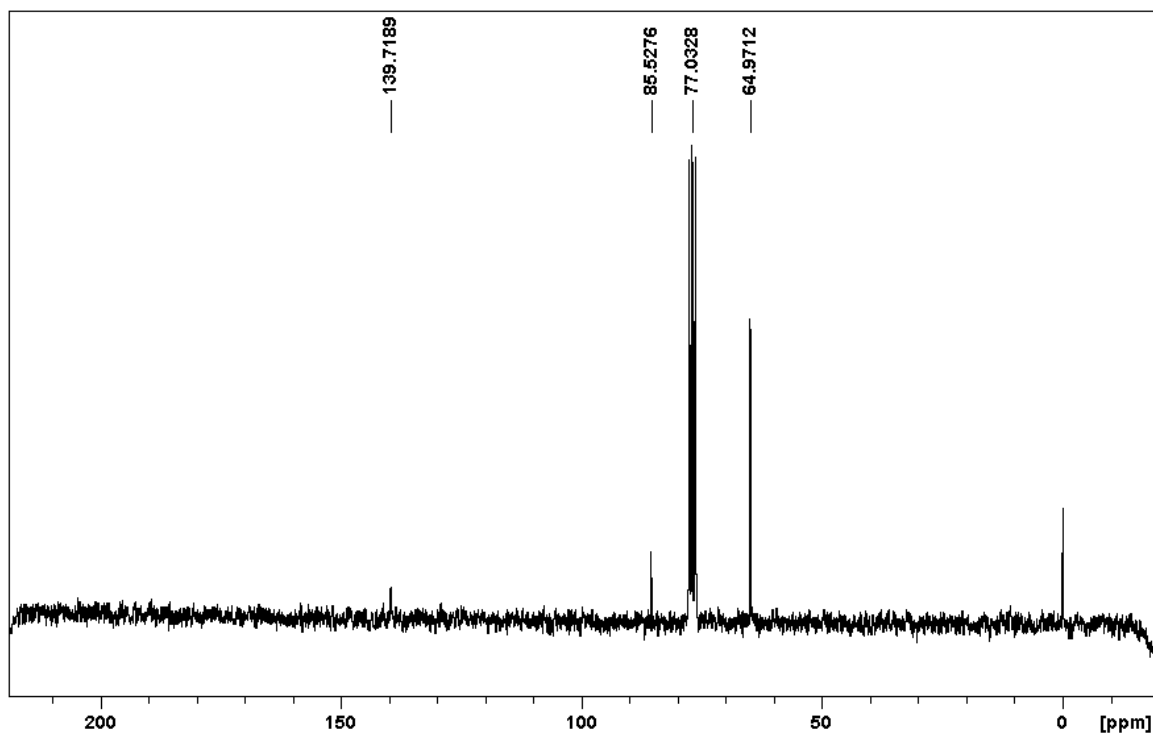


Figura 48: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do DBEDOT.

Tabela 03: Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do DBEDOT .

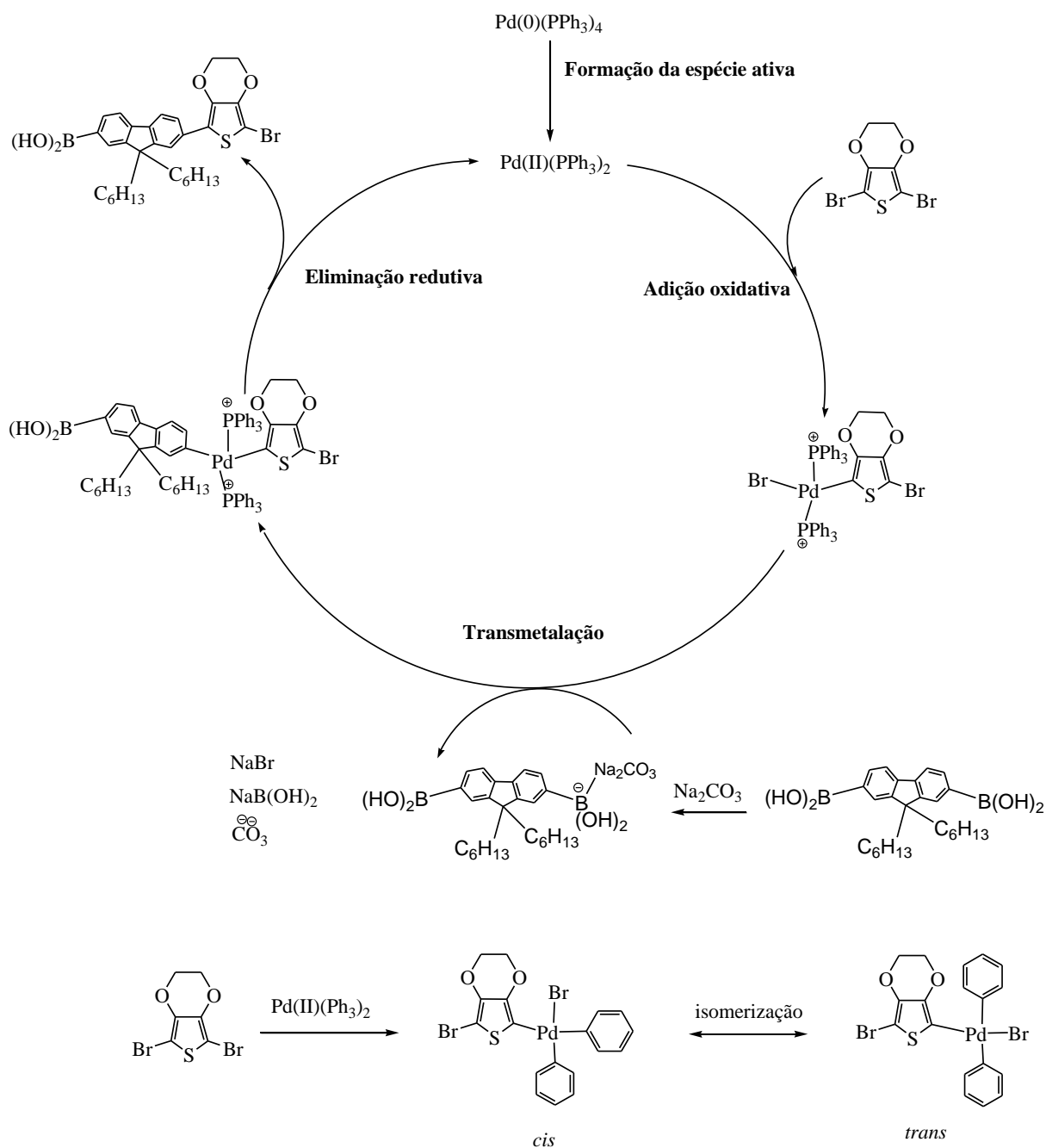
$\delta(\text{ppm})$	
1	64,97
2	85,52
3	139,71

### 5.1.2. Polímeros Sintetizados: P(FEd), P(FBz), P(FEd-Th) e P(FEd-FBz)

A obtenção dos polímeros baseia-se em procedimentos encontrados na literatura [117,131,132]. Todas as estruturas poliméricas foram sintetizadas pelo método de Acoplamento de Suzuki. No mecanismo sugerido, demonstrado na Figura 44, foi representado apenas o acoplamento de um lado da molécula, do P(FEd) para facilitar o entendimento, entretanto, o acoplamento ocorre em ambos os lados. O mecanismo sugerido vale para os demais polímeros e tomou como base o mecanismo para biarilas mostrado no item 2.4.8. [106].

Neste mecanismo a reação química é iniciada pela oxidação do catalisador de paládio para a espécie ativa Pd (II), que na sequência complexa com o haleto de arila, numa adição oxidativa. Na etapa seguinte ocorre uma troca de ligantes, ou transmetalção com o composto boronado (9,9'-n-di-hexil-fluoreno-2,7-diborônico ácido), que necessita ser ativado pela base, ou seja, o carbonato de potássio, aumentando a polaridade do ligante orgânico ligado ao metal, facilitando a transmetalção. Numa próxima etapa ocorre a eliminação redutiva com a formação do produto desejado e consequentemente a reposição do catalisador no meio reacional.

A adição de excesso de monômero 9,9'-n-di-hexil-fluoreno-2,7-diborônico ácido foi um procedimento utilizado para garantir que todas as cadeias teriam terminação com a funcionalidade ácida, e estivessem prontas para receber o bromobenzeno como terminador de cadeia. Essa estratégia foi necessária para a eliminação das unidades com funcionalização bromada que, porventura, poderiam estar presentes no fim das cadeias, as quais, se presentes, atuariam como seqüestradores de carga nos dispositivos [6].



**Figura 49: Mecanismo proposto para polimerização do copolímero P(FEd).**

A utilização do cloreto de trioctilmetil amônio - Aliquat® 336, um sal quaternário de amônio, como um agente de transferência de fase, facilita a migração dos reagentes de uma fase para outra, aumentando a velocidade de reação na interface (solvente-água) e também diminui a formação de subprodutos, principalmente, durante a etapa de transmetalatação.

É importante manter a proporção de água e solvente para que a base esteja totalmente solúvel e também para que o polímero possa crescer no meio reacional.

Uma estequiometria rigorosa, pureza dos monômeros e extrema atenção quanto à total ausência de oxigênio no sistema, para não desativar o catalisador, são importantes para garantir que a reação ocorra.

#### **5.1.2.1. Ressonância Magnética Nuclear (RMN $^1\text{H}$ )**

Espectros de RMN de polímeros são menos estruturados e mais difíceis de analisar do que os espectros de moléculas pequenas. Em solução, a cadeia polimérica pode assumir diferentes conformações, devido às torções e ao enovelamento, por isso apresentam um alargamento nos sinais.

Todavia, o espectro de RMN  $^1\text{H}$  apresenta regiões bem distintas, possibilitando a integração e distinção entre os hidrogênios aromáticos e hidrogênios alifáticos.

- **RMN  $^1\text{H}$ : Poli [2,7-9,9'-di-n-hexil-fluoreno-alt-2,5-(3,4-etilenodioxitiofeno)] – P(FEd).**

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  para o P(FEd), Figura 50, em clorofórmio deuterado apresentou bandas entre 7,7 e 7,9 ppm atribuída aos hidrogênios aromáticos do anel de fluoreno. A região de 4,45 ppm apresenta os hidrogênios correspondentes ( $-\text{CH}_2-$ ) do grupamento EDOT. Entre 0,79 e 2,1 ppm bandas, bem resolvidas, correspondentes aos hidrogênios alifáticos do fluoreno. A Tabela 04 apresenta um resumo dos deslocamentos químicos encontrados e o número de hidrogênios obtidos pela integração [129,80]. Para a região de 0 a 2,1 ppm observou-se um maior desvio da integração devido a possível presença de água. O espectro de RMN  $^1\text{H}$  apresentou todas as bandas esperadas para esta estrutura [86,133].



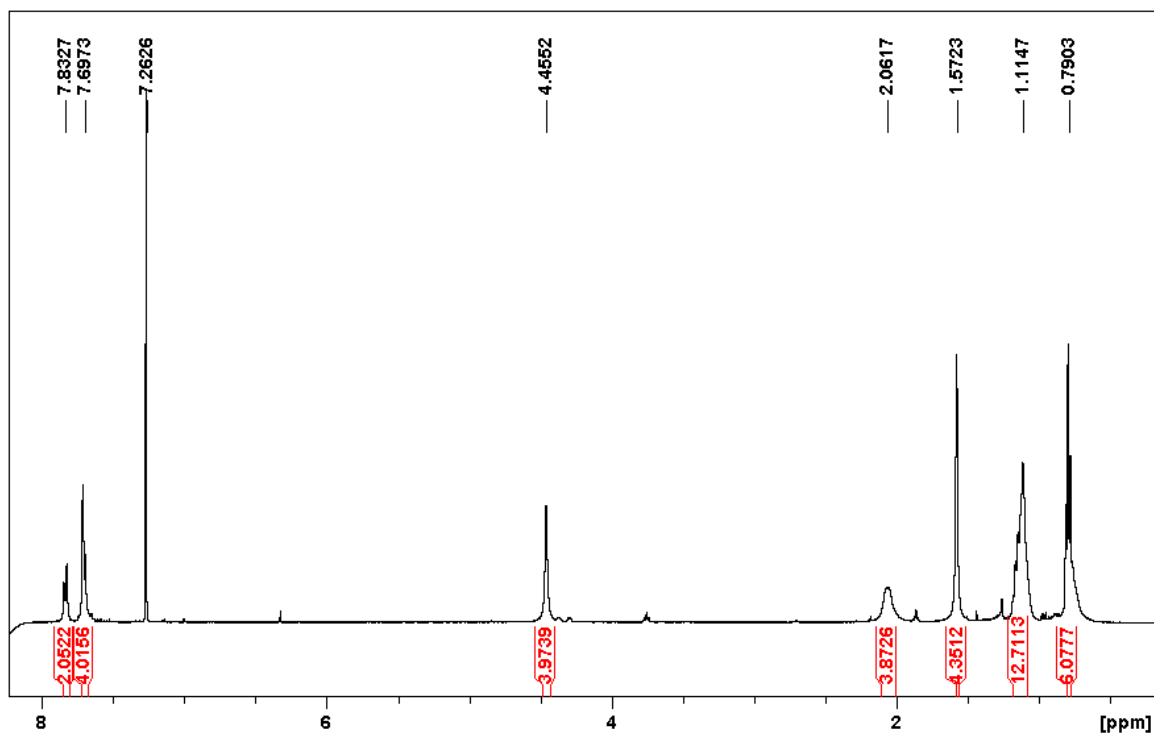
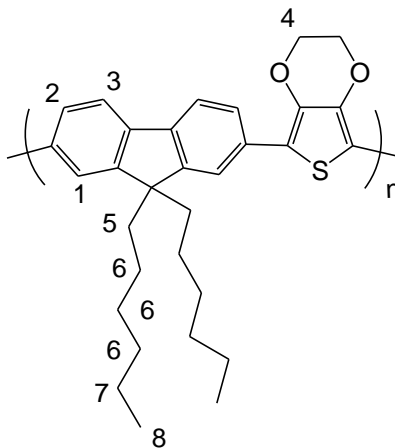


Figura 50: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do P(FEd).

Tabela 04: Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN  $^1\text{H}$  do P(FEd).

Nº	Obtido $\delta$ (ppm)
1	7,83 (d, 2H)
2,3	7,69 (m, 4H)
4	4,45 (m, 4H)
5	2,06 (m, 4H)
7	1,57 (m, 4H)
6	1,11 (m, 12H)
8	0,79 (t, 6H)



- RMN  $^1\text{H}$ : Poli[2,7-9,9'-di-n-hexil-fluoreno-alt-(2,3,5-benzotiadiazol)]-P(FBz).

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  para o P(FBz), Figura 51, em clorofórmio deuterado mostrou bandas entre 7,8 e 8,2 ppm atribuídas ao anel de benzotiadiazol e aos prótons do anel fluoreno.

Cabe ressaltar que a caracterização de polímeros conjugados por RMN de  $^1\text{H}$  muitas vezes fornece dados de difícil interpretação. Nesse caso, isso ocorre porque todos os átomos de hidrogênio presentes no benzotiadiazol e os hidrogênios aromáticos do fluoreno apresentam deslocamentos químicos semelhantes, de forma que, os sinais observados no espectro encontram-se em regiões muito próximas e sobrepostas (7,8 e 8,2 ppm), dificultando a atribuição dos mesmos [101,134].

A região entre 0,79 e 2,06 ppm apresenta os hidrogênios alifáticos correspondentes a ramificação do fluoreno [124]. A Tabela 05 apresenta o resumo dos deslocamentos químicos encontrados e o número de hidrogênios obtidos pela integração.

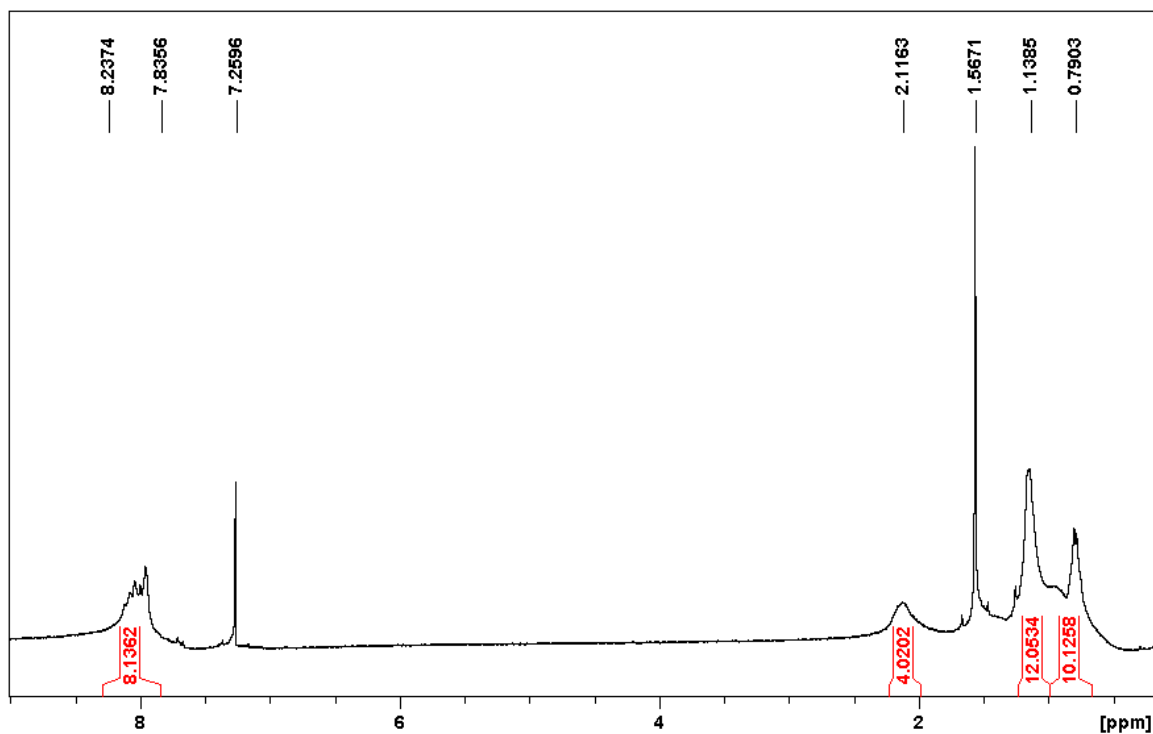
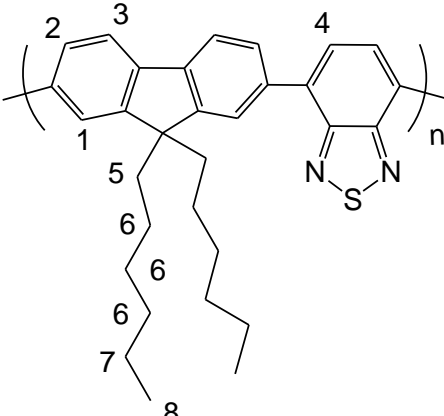


Figura 51: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do P(FBz).

**Tabela 05: Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN  $^1\text{H}$  do P(FBz).**

Nº	Obtido $\delta$ (ppm)	
1,2,3,4	7,8 - 8,2 (m, 8H)	
5	2,06 (m, 4H)	
6	1,14 (m, 12H)	
7,8	0,79 (m, 10H)	

- **RMN  $^1\text{H}$ : Poli [2,7-9,9'-di-n-hexil-fluoreno-alt-2,5-(3,4-etilenodioxitiofeno) –co-2,7-9,9'-di-n-hexil-fluoreno-alt-tiofeno] – P(FEd-FTh).**

Na Figura 52 é mostrado o espectro de RMN  $^1\text{H}$  para o P(FEd-FTh) usando clorofórmio deuterado como solvente. Os deslocamentos químicos esperados para a região aromática e alifática do espectro foram integrados e os valores são muito próximos ao esperado. A Tabela 06 apresenta o resumo dos deslocamentos químicos encontrados e o número de hidrogênios obtidos pela integração. Na região entre 0 ppm e 2,1 ppm os hidrogênios alifáticos do fluorenos podem ser observados. Em 4,4 ppm apresentam-se os hidrogênios do grupamento EDOT ( $-\text{CH}_2-$ ) e na região dos hidrogênios aromáticos, entre 7 e 8 ppm, observar-se os hidrogênios correspondentes ao anel de tiofeno e aos prótons do anel fluoreno [101,135].

Para a caracterização dos copolímeros conjugados aleatórios, por RMN  $^1\text{H}$  foi necessário a adição de temperatura, 70°C, para maior resolução das bandas. O espectro de RMN  $^1\text{H}$  para o copolímero aleatório P(FEd-FTh) também apresentou as bandas esperadas para a estrutura.

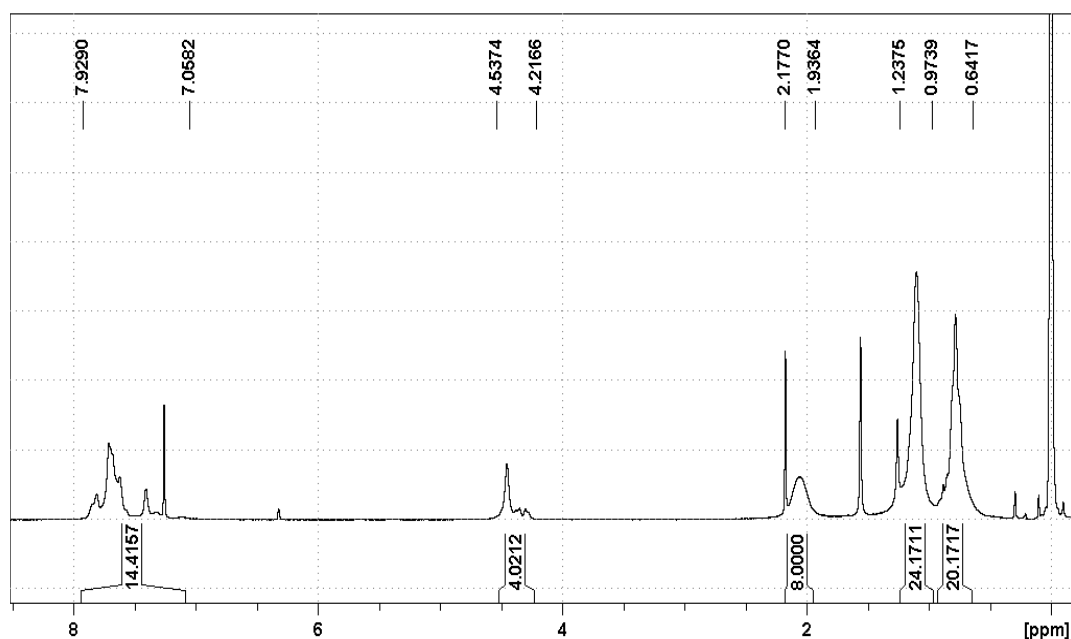


Figura 52: Espectro de RMN 1H do P(FEd-FTh).

Tabela 06: Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN  $^1\text{H}$  do P(FEd-FTh).

Nº	Obtido $\delta$ (ppm)	
1,2,3,4	7,0 – 7,9 (m, 14H)	
5	4,4 (m, 4H)	
6	2,17 (m, 8H)	
7	0,97-1,23 (m, 24H)	
8,9	0,64 -0,97(m, 20H)	

- RMN  $^1\text{H}$ : Poli [2,7-9,9'-di-n-hexil-fluoreno-alt-2,5-(3,4-etilenodioxitiofeno) –co- 2,7- 9,9'- di - n- hexil - fluoreno-alt-benzo [1,2,5] tiadiazol] – P(FEd-FBz).

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  para o P(FEd-FBz), Figura 53, em clorofórmio deuterado apresentou bandas entre 7,6 e 8,1 ppm que foram atribuídas ao anel benzotriazol e aos prótons do anel fluoreno [101,134,136]. A região de 4,5 ppm corresponde aos hidrogênios do grupamento EDOT [80,93]. Os hidrogênios

alifáticos ( $-\text{CH}_2-$ ) próximos ao carbono quaternário do anel de fluoreno podem ser observados na região 2,2 ppm. E, na região entre 1,0 e 1,21 ppm encontra-se os hidrogênios alifáticos da ramificação do fluoreno.

A Tabela 07 apresenta o resumo dos deslocamentos químicos encontrados e o número de hidrogênios obtidos pela integração. Observar-se, claramente, a presença de água na amostra, em 1,56 ppm, que pode ter contribuído para um desvio da integração. Os deslocamentos químicos observados foram consistentes com a estrutura proposta do polímero.

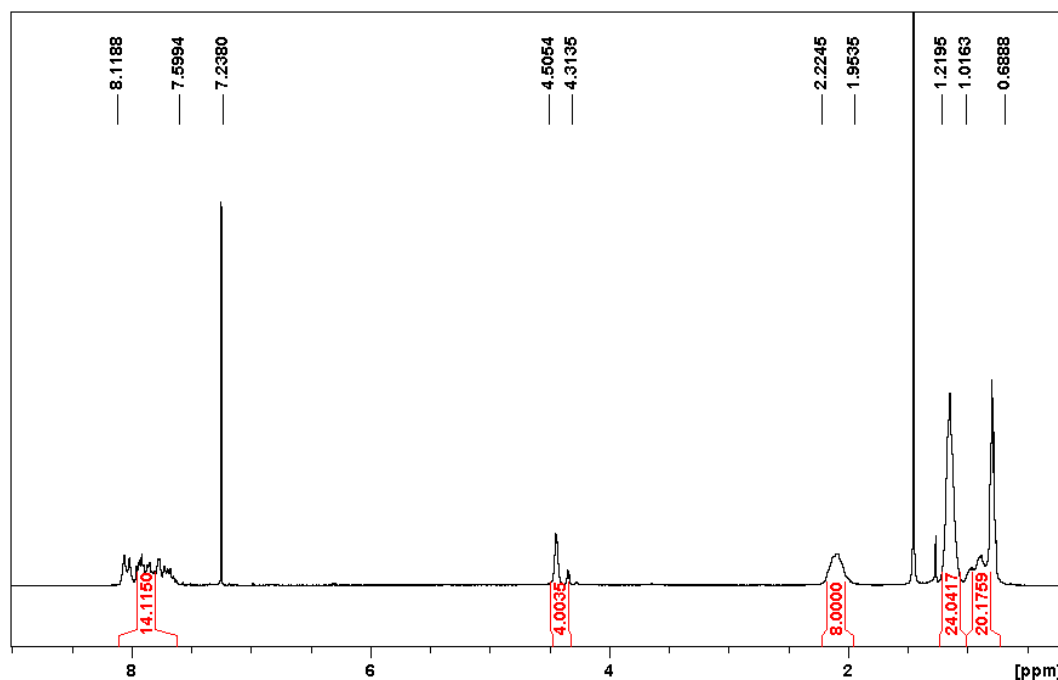


Figura 53: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do P(FEd-FBz).

Tabela 07: Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN  $^1\text{H}$  do P(FEd-FBz).

Nº	Obtido $\delta$ (ppm)	
1,2,3,4	7,6 - 8,1 (m, 14H)	
5	4,3 - 4,5 (m, 4H)	
6	2,24 (m, 8H)	
7	1,01-1,21 (m, 24H)	
8,9	0,69 -1,01(m, 20H)	

### 5.1.2.2. Análise Elementar

Os resultados da análise elementar para os polímeros P(FEd), P(FBz), P(FEd-FBz) e P(FEd-FTh) estão apresentados na Tabela 08. Os valores teóricos foram calculados tomando por base apenas os meros dos polímeros, isto é, as pontas das cadeias poliméricas evidentemente não foram consideradas. No entanto, as pontas das cadeias, neste caso benzeno, ácido borônico ou até mesmo bromo podem estar influenciando este tipo de análise.

**Tabela 08: Análise elementar dos polímeros sintetizados.**

Polímeros	C(%)	C(%)	H(%)	H(%)	N(%)	N(%)	S(%)	S(%)
	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.
P(FEd)	78,80	78,11	7,62	7,64	-	-	6,78	6,45
P(FBz)	79,82	78,31	7,30	6,87	6,01	6,14	6,87	6,86
P(FEd-FBz)	79,32	78,81	7,46	7,29	2,99	3,07	6,82	6,54
P(FEd-FTh)	81,26	81,22	8,0	8,21	-	-	7,22	6,98

Os teores de benzotiadiazol e tiofeno nos copolímeros medidos pela análise elementar (valores para S e N) concordam com a composição inicial usada na copolimerização, isto é 50% de cada comonômero.

### 5.1.2.3. Análise Cromatografia por Permeação em Gel (GPC)

Os valores de massa molar média ponderal ( $M_w$ ) e numérica ( $M_n$ ), obtidas por GPC, utilizando THF como solvente e poliestireno como padrão, bem como a polidispersividade para cada polímero estão apresentados na Tabela 09.

Índice de polidispersividade (PDI) é a razão  $M_w/M_n$  e é um indicativo da distribuição de peso molecular do polímero. Os polímeros apresentaram massas molares variando entre, aproximadamente, 7000 – 19.000 g/mol, valores para  $M_w$  e índices de polidispersão entre 1.2 e 1.8. Os valores de polidispersividade encontrados estão de acordo com a literatura para essa classe de polímeros [115,118,137].

**Tabela 09: Massas molares dos polímeros sintetizados**

Polímeros	Mn (Da)	Mw (Da)	PDI
P(FTh) <sup>a</sup>	27.450	49.000	1,80
P(FEd)	11.400	19.000	1,73
P(FBz)	5.100	9.400	1,80
P(FEd-FBz)	5.500	6.800	1,24
P(FEd-FTh)	7.200	11.000	1,53

<sup>a</sup> O copolímero P(FTh), sintetizado no LAPPS foi incluído na tabela para melhor discutir os resultados apresentados neste trabalho.

Os polímeros que possuem benzotiadiazol na sua estrutura, P(FBz) e P(FEd-FBz), apresentaram massas molares menores do que os demais polímeros, P(FEd) e P(FEd-FTh). Este fato pode ser atribuído a maior rigidez do monômero dibromado benzotiadiazol, que apresenta menor solubilidade. Uma vez que a reação de Acoplamento de Suzuki ocorre na interface, solvente-água, a solubilidade é um fator importante para o crescimento da cadeia polimérica.

#### 5.1.2.4. Análise Térmica dos Polímeros

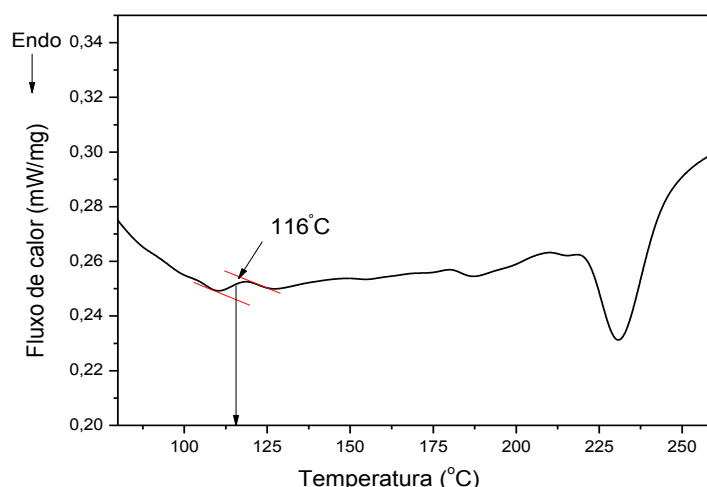
- **Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)**

Esta técnica é especialmente utilizada para se investigar os processos de relaxação que ocorrem em um material polimérico, por exemplo, a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de fusão ( $T_m$ ) e temperatura de cristalização ( $T_c$ ). A temperatura de transição vítrea é um importante parâmetro usado no planejamento de processos e produtos poliméricos. Ela permite prever o comportamento de um determinado material numa dada temperatura, assim como designa indiretamente certas propriedades do material como propriedades mecânicas, resistência à temperatura, etc.

A  $T_g$  de um polímero é a temperatura no qual segmentos da cadeia têm suficiente energia para vencer as forças de atração molecular e iniciar movimentações vibracionais e de translação. Essa transição é de segunda ordem, portanto um processo acompanhado de variação de capacidade calorífica da amostra, que se manifesta como variação da linha de base da curva de DSC [138].

Através das curvas das Figuras 54-57 foram obtidos os valores das temperaturas de transição vítrea dos polímeros utilizando-se o método de meia altura da variação da capacidade calorífica ( $\Delta C_p$ ) [138]. Para o polímero P(FEd) foi possível encontrar temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) em 116 °C. Em 230 °C observou-se um pico que pode estar relacionado a um processo de fusão. Na literatura foi encontrado  $T_g$  entre 98-101°C para polímeros com massas molares próximas de 10 kg/mol [129] e  $T_g$  em 130°C para polímeros com massas molares de 13 kg/mol [86]. Esta mesma referência apresenta temperatura de cristalização ( $T_c$ ) em 190°C e temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ) variando entre 235 - 250 °C. Como a massa molar é um fator que influencia o valor da  $T_g$ , é esperado que o P(FEd) apresente  $T_g$  entre os valores encontrados na literatura.

Em torno de 180°C pode-se observar na curva de DSC pequena mudança na linha de base, sugerindo outra transição vítrea que poderia ser atribuída a um comportamento bimodal. Este comportamento poderia ser observado em copolímeros com estruturas em bloco, o que não é o caso do P(FEd). Outra hipótese seria se o copolímero em questão possuísse uma larga distribuição de massas molares (mistura de cadeias grandes e pequenas), apresentando dois valores de  $T_g$ , uma para cadeias pequenas e outra para segmentos das cadeias maiores. No entanto a polidispersividade do P(FEd) mostra que a distribuição das massas molares não é tão alargada, em torno de 1,7, descartando essa possibilidade. Sugere-se então que esta mudança na linha de base seja devido à presença de relaxações moleculares, que são tensões acumuladas na amostra como resultado do processamento ou tratamento térmico.

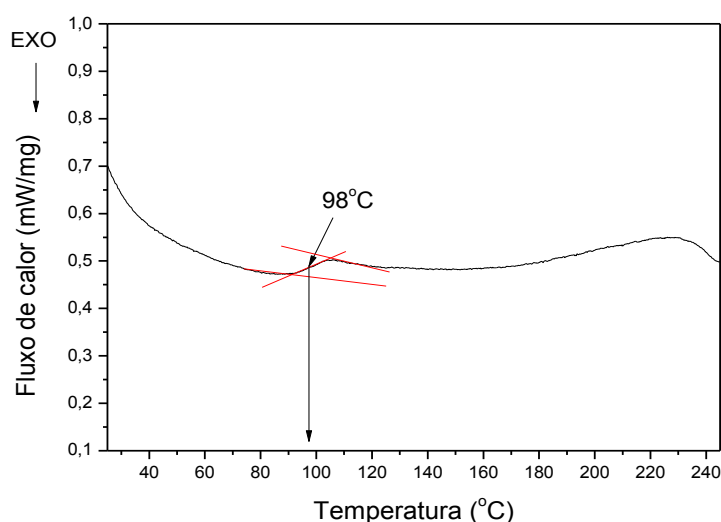


**Figura 54: Curva obtida pelo ensaio de calorimetria diferencial de varredura do polímero P(FEd).**



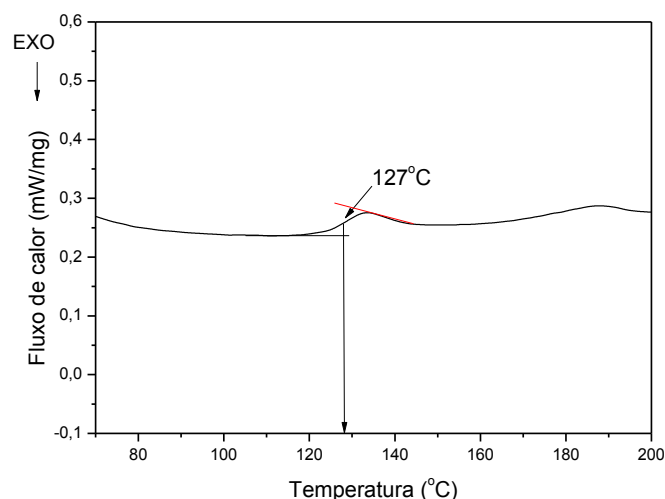
Para o polímero P(FBz) foi possível observar na curva obtida pelo ensaio de DSC um valor de temperatura de transição vítrea em torno de 98 °C e não foi encontrado valor de temperatura de fusão cristalina nem temperatura de cristalização (no resfriamento). Este comportamento pode ser justificado pela baixa massa molar obtida para o polímero. Quanto menor for a massa molar, maior será o número relativo de terminais de cadeia, os quais estão mais livres para se movimentar do que os segmentos posicionados no meio da cadeia, e também menor o número de emaranhamentos formados pelas cadeias, os quais dificultam o movimento molecular.

A literatura apresenta para este copolímero temperatura de transição vítrea em 135°C, maior que a encontrada neste ensaio, temperatura de cristalização em 235°C e fusão em 260°C, as quais não foram encontradas. Nesta referência o polímero possuía massa molar de 110 kg/mol ( $M_n$ ) enquanto que o P(FBz) possui massa molar em torno de 5 kg/mol ( $M_n$ ) [139].



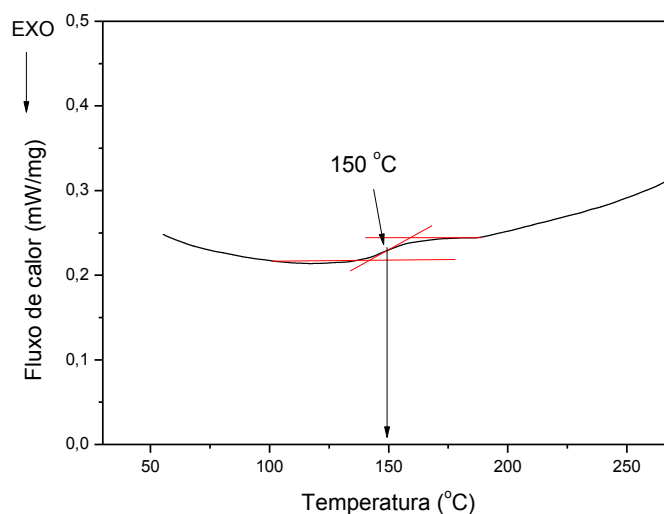
**Figura 55: Curva obtida pelo ensaio de calorimetria diferencial de varredura do polímero P(FBz).**

Nas curvas obtidas de DSC, Figura 56 e 57, foi possível encontrar valores de temperatura de transição vítrea para os copolímeros aleatórios: P(FEd-FTh) e P(FEd-FBz) de 127°C e 150°C, respectivamente. Pode-se observar o aumento no valor da Tg para os copolímeros aleatórios, isto se deve provavelmente ao aumento da rigidez na cadeia principal. Isto sugere que as propriedades térmicas do P(FEd) podem ser modificadas pela incorporação de grupamentos aceptores (benzotiadiazol) ou doadores (tiofeno) na cadeia principal, o que pode ser importante para a aplicação dos dispositivos.



**Figura 56:** Curva obtida pelo ensaio de calorimetria diferencial de varredura do polímero P(FEd-FTh).

As temperaturas de fusão cristalina e temperatura de cristalização não foram encontradas para os copolímeros aleatórios indicando que estes polímeros são amorfos. A natureza amorfa do polímero é aumentada pela da copolimerização aleatória [140].



**Figura 57:** Curva obtida pelo ensaio de calorimetria diferencial de varredura do polímero P(FEd-FBz).

#### • Análise Termogravimétrica (TGA)

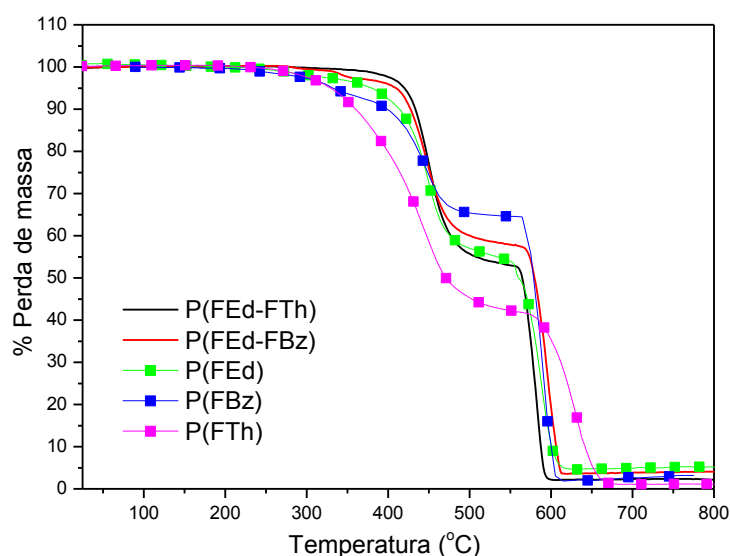
Na análise termogravimétrica a amostra foi aquecida da temperatura ambiente até 850 °C, sendo determinadas as temperaturas nas quais ocorre o início de perda de massa, sendo essa temperatura chamada de temperatura de degradação térmica.

A degradação de polímero sempre está relacionada ao rompimento da ligação química covalente, podendo ser na cadeia principal ou na cadeia lateral. Este rompimento gera espécies reativas, na maioria dos casos radicais livres, que serão responsáveis pela propagação do processo. A iniciação da degradação pode ser causada por calor, luz, radiação de alta energia, tensão mecânica, etc. Todas estas formas de iniciação implicam em fornecer energia para o rompimento de uma ou mais ligações químicas.

Os fatores que podem ser responsáveis pela redução da energia das ligações na cadeia do polímero, podem ser: presença de co-monômeros, ramificações na cadeia polimérica, presença de outros polímeros (blendas), taticidade ou estereoregularidade, morfologia, grau de cristalinidade, etc. [141].

De acordo com os aspectos mencionados, considerou-se importante determinar a temperatura limite de estabilidade dos polímeros e com isto estabelecer temperaturas adequadas para o tratamento térmico das amostras na confecção dos dispositivos, sem que houvesse decomposição das mesmas.

A Figura 58 mostra o perfil das curvas de perda de massa das cinco amostras de polímeros. As curvas com símbolos representam os copolímeros alternados e as curvas cheias e coloridas representariam os copolímeros em aleatórios. O copolímero Fluoreno-Tiofeno P(FTh), sintetizado no LAPPS (LaPPS23, [www.lapps.ufpr.br](http://www.lapps.ufpr.br)) foi incluído na Figura para melhor ilustrar o aumento da temperatura de degradação dos copolímeros aleatórios.



**Figura 58: Curvas termogravimétricas (TGA) dos polímeros P(FTh), P(FEd), P(FBz), P(FEd-FTh) e P(FEd-FBz).**

As temperaturas de degradação térmica no início do evento térmico (onset) para os copolímeros alternados P(FTh), P(FEd) e P(FBz) foram 330 °C, 378 °C e 392 °C, respectivamente. Para os copolímeros aleatórios P(FEd-FTh) e P(FEd-FBz) os valores de temperatura de degradação térmica encontrados foram 420°C e 410°C. Os copolímeros alternados apresentaram estabilidade maior com a inserção de grupos rígidos na cadeia principal, como pode ser observado o grupo benzotiadiazol é mais rígido se comparado ao tiofeno e ao EDOT. Com relação aos copolímeros aleatórios pode-se observar que os dois polímeros possuem temperatura de degradação térmica maior que os alternados. Os copolímeros aleatórios possuem maior número de comonômeros formando um arranjo irregular da cadeia polimérica. As diferentes sequências dos comonômeros fazem com que o polímero possua características químicas próprias no que se refere às reações de degradação. Deve-se observar que as temperaturas de início de degradação são levemente diferentes causados pelas diferentes energias de ligação dos grupos químicos que as compõem.

A estabilidade térmica está ligada à flexibilidade da cadeia da seguinte forma: à medida que a temperatura aumenta, as moléculas adquirem energia suficiente para romper as interações intermoleculares. Quanto mais flexíveis forem as cadeias do polímero, mais facilmente adquirirão mobilidade translacional, iniciando o deslizamento de umas sobre as outras. O limite para a degradação térmica situa-se no ponto em que as vibrações dos segmentos adquirem tal amplitude que rompem as ligações interatômicas. Cadeias mais rígidas resistirão a essas vibrações mais fortes e será preciso temperatura mais alta para que ocorra a degradação térmica [142].

Observa-se que acima da temperatura de 400°C, aproximadamente, ocorre à perda de massa com formação de produtos mais voláteis, como por exemplo, hexilas (ramificações no fluoreno), oxietileno, etc. e a subsequente carbonização do material.

As temperaturas de degradação destes polímeros estão localizadas acima de 300°C, demonstrando que a estabilidade térmica é suficientemente alta para aplicações em dispositivos fotovoltaicos e LEDs.

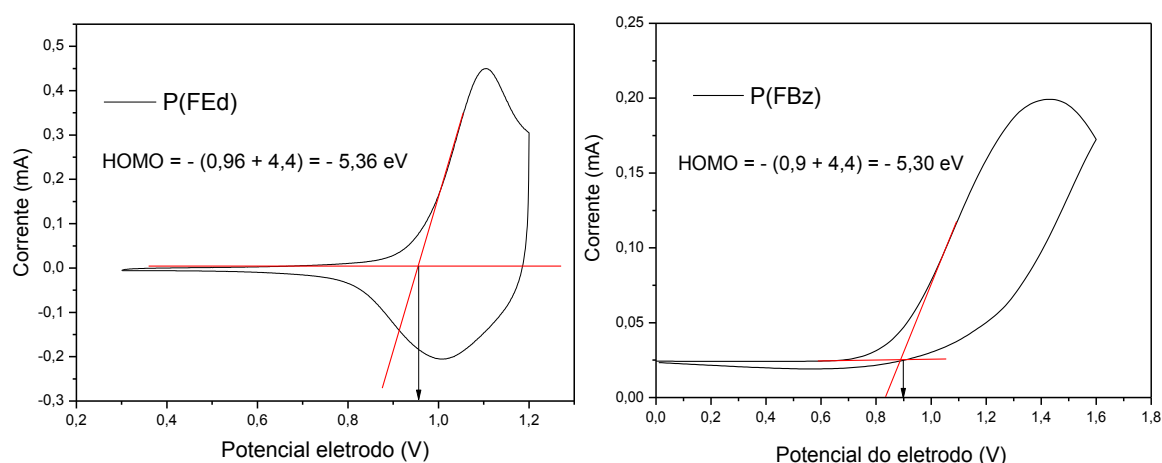
### 5.1.2.5. Caracterização Eletroquímica

Voltametria cíclica (CV) é uma técnica eficaz para o estudo da eletroatividade e para determinar os valores de potenciais de redução e oxidação de filmes poliméricos. A partir dos valores de potencial de oxidação ( $E^{\text{ox}}$ ) e redução ( $E^{\text{red}}$ ) é possível estimar os valores de energia dos orbitais HOMO e LUMO e também o *gap* dos polímeros. O conhecimento dos níveis energéticos é importante para seleção adequada dos eletrodos em células solares e dos materiais transportadores de elétrons e buracos na fabricação dos dispositivos emissores de luz [143].

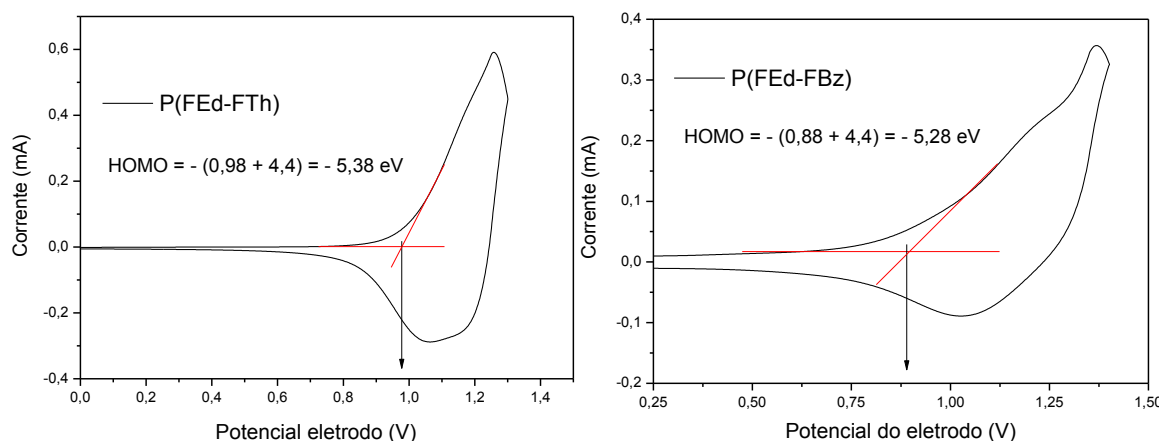
Com os valores do potencial de oxidação e de redução é possível estimar os valores de energia do HOMO do LUMO dos polímeros, pela da equação indicada abaixo [144].

$$\begin{aligned}\text{HOMO} &= - (4,4 + E^{\text{ox}}) \text{ (eV)} \\ \text{LUMO} &= - (4,4 + E^{\text{red}}) \text{ (eV)}\end{aligned}\quad (5)$$

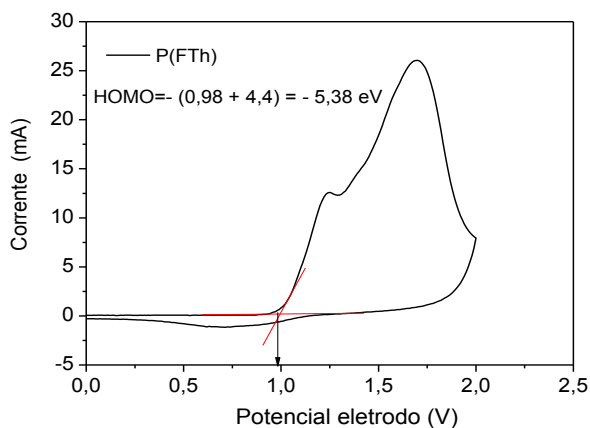
A partir dos voltamogramas, ilustrados nas Figuras 59 à 61 foram encontrados os potenciais de oxidação ( $E_{\text{ox}}$ ) para os polímeros alternados e aleatórios.



**Figura 59: Voltamogramas cíclicos dos copolímeros alternados P(FEd) e P(FBz) em filme.**



**Figura 60: Voltamogramas cíclicos dos copolímeros aleatórios P(FEd-FTh) e P(FEd-FBz) em filme.**



**Figura 61: Voltamograma cíclico do copolímero alternado P(FTh) em filme.**

O potencial de redução não foi obtido de forma satisfatória para que fosse apresentado, pois não foi possível garantir que a célula eletroquímica estivesse totalmente isenta de umidade. Na ausência de uma medida direta do potencial de redução, foi possível estimar o valor de LUMO através da equação (6), método já consolidado em literatura [144]:

$$\text{LUMO} = \text{HOMO} + E_g^{\text{opt}} \quad (6)$$

Onde:  $E_g^{\text{opt}}$  é o valor do gap óptico

O valor do valor do gap óptico ( $E_g^{\text{opt}}$ ) é obtido a partir da curva de absorção do polímero em estudo, em filme, pela relação:

$$E_g = 1242 / \lambda_0 \quad (7)$$

Onde:  $\lambda_0$  é o maior comprimento de onda no qual é detectada atividade de absorção molecular [143].

Na Tabela 10, estão apresentados os resultados adquiridos a partir da análise dos voltamogramas e do gráfico de absorção dos polímeros P(FEd), P(FTh), P(FBz), P(FEd-FTh) e P(FEd-FBz) em filme.

**Tabela 10: Propriedades ópticas e eletroquímicas dos polímeros sintetizados.**

Polímeros	$\lambda_0$ (nm)	$E_{g_{opt}}$ (eV)	$E_{ox}$ (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)
P(FTh)	496	2,50	0,98	-5,38	- 2,88
P(FEd)	510	2,44	0,96	-5,36	-2,92
P(FBz)	525	2,37	0,90	-5,30	- 2,93
P(FEd-FTh)	500	2,48	0,98	-5,38	-2,90
P(FEd-FBz)	545	2,28	0,88	-5,28	- 3,00

$\lambda_0$ : maior comprimento de onda no qual é detectada atividade de absorção do polímero em filme.

$E_{g_{opt}}$  (eV): *gap* óptico obtido a partir da curva de absorção.

$E_{ox}$  (eV): potencial de oxidação.

Os polifluorenos são emissores no azul com *gap* em torno de 3,0 eV, enquanto que para os derivados de PEDOT o *gap* é em torno de 1,6 - 1,7 eV [129]. A copolimerização é um meio eficiente de se alterar e sintonizar o *gap* de estruturas poliméricas.

Sabe-se que o espaçamento entre as bandas HOMO e LUMO diminui linearmente em função do crescente caráter quinóide de um dado polímero. Verificou-se que a ordem crescente de *gap* para os polímeros foi P(FBz) < P(FEd) < P(FTh). O polímero com o grupo de maior contribuição quinóide apresentou o menor *gap*, como esperado para os polímeros alternados [34,140].

O copolímero P(FEd-FTh) constituído de blocos P(FTh) e P(FEd), apresentou *gap* de 2,48 eV. Este valor de *gap* é um valor intermediário quando comparado com o *gap* dos polímeros alternados P(FTh) e P(FEd), que apresentaram *gap* de 2,50 e 2,44 eV, respectivamente. Isto indica que o grupo EDOT tem uma maior contribuição para o abaixamento do *gap*.

Quando comparamos o *gap* do copolímero aleatório P(FEd-FBz), 2,28 eV, com os *gaps* dos polímeros alternados P(FEd) e P(FBz), 2,44 e 2,37 eV respectivamente, verificamos que o *gap* do P(FEd-FBz) é ainda menor que os *gaps* dos copolímeros alternados. Essa diminuição pode ser proveniente da maior transferência de carga intramolecular entre o doador e o aceitador de

elétrons onde a capacidade de um grupamento em doar ou receber elétrons contribui para diminuir o *gap* [57,145]. Os copolímeros aleatórios P(FEd-FTh) e P(FEd-FBz) apresentam mais grupos doadores e aceptores por mero, o que também possibilita maior transferência de carga entre os grupamentos, baixando mais fortemente o *gap*.

Tem sido reportado que o comportamento na voltametria cíclica para moléculas pequenas, os grupos doadores de elétrons baixam o potencial de redução, diminuindo o nível energético do orbital LUMO, e que grupos aceptores de elétrons baixam o nível energético do orbital LUMO e do orbital HOMO [80].

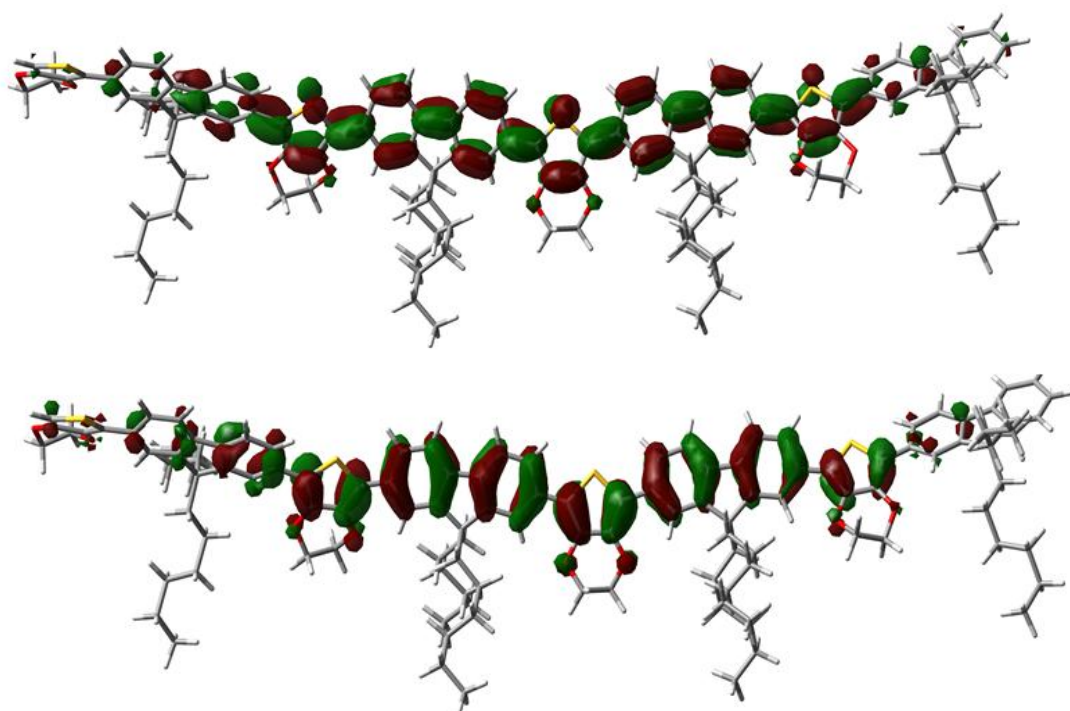
O mesmo comportamento, foi observado para o LUMO dos copolímeros alternados P(FTh) (- 2,88 eV) e P(FEd) (- 2,92 eV), o valor observado para o LUMO foi menor para o polímero que possui o grupo mais doador (Edot). Com relação a inserção de grupos aceptores de elétrons (benzotiadiazol), no copolímero P(FBz) ocorreu um abaixamento do nível energético do orbital HOMO e LUMO, comparado aos copolímeros P(FTh) e P(FEd).

Como forma de complementação na interpretação destes resultados foram feitos cálculos teóricos (Programa Gaussian), os quais forneceram as representações das densidades eletrônicas dos orbitais HOMO e LUMO para as estruturas otimizadas dos tetrâmeros dos copolímeros alternados, apresentadas nas Figuras 62 à 64.

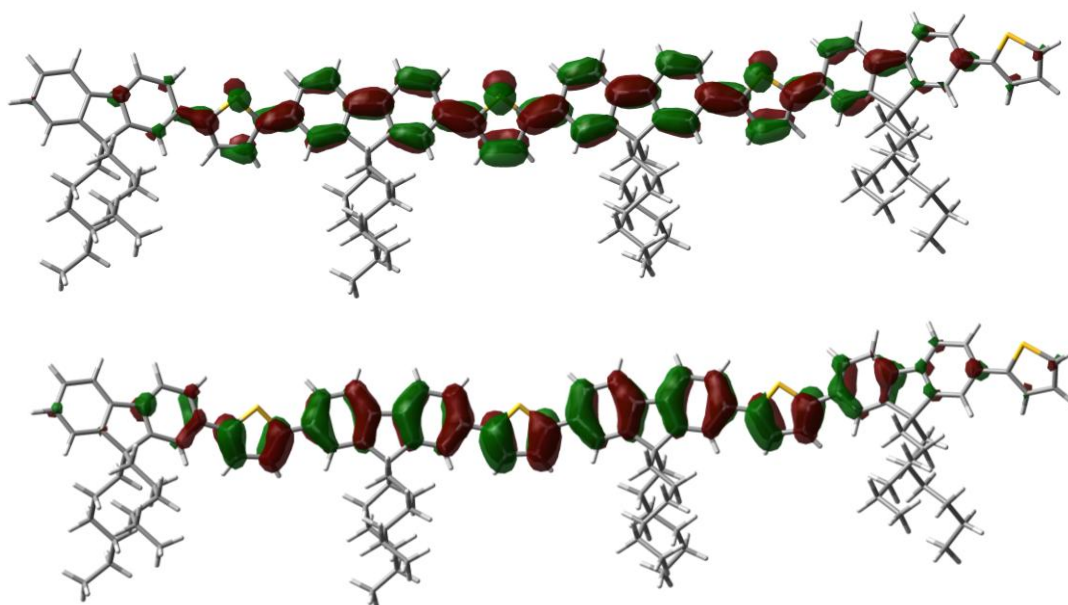
É interessante examinar os orbitais mais altos ocupados e os orbitais mais baixos, virtuais, para os ligomeros porque os locais ocupados pelas nuvens de elétrons nesses orbitais fornecem uma indicação de que o transporte de elétrons intracadeia no P(FBz) não deve ser um processo muito eficiente, devido à forte localização dos elétrons no LUMO das unidades benzotiadiazol. Assim, o transporte nesse material é dominado por eventos intercadeia, processo de “hopping” ao longo da direção de empilhamento  $\pi$ .

Pode-se verificar que a densidade eletrônica nos orbitais HOMO e LUMO para os copolímeros P(FTh) e P(FEd) são as mesmas, ou seja, estão totalmente deslocalizadas ao longo da cadeia. Para o copolímero P(FBz) o comportamento não é o mesmo, ocorrendo uma forte localização da densidade eletrônica no orbital LUMO no grupamento benzotiadiazol, sendo este comportamento típico para copolímeros D- A [146].

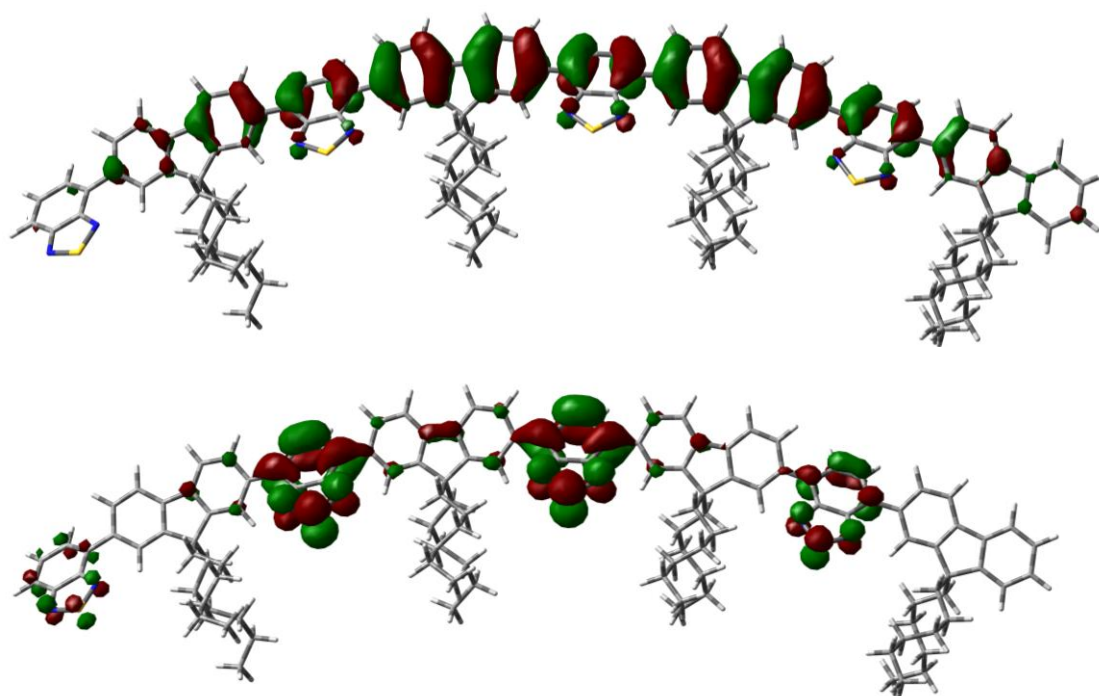




**Figura 62:** Orbitais de fronteiras para o P(FEd) com quatro unidades monoméricas: HOMO (abaixo) e LUMO (acima).



**Figura 63:** Orbitais de fronteiras para o P(FTh) com quatro unidades monoméricas: HOMO (abaixo) e LUMO (acima).

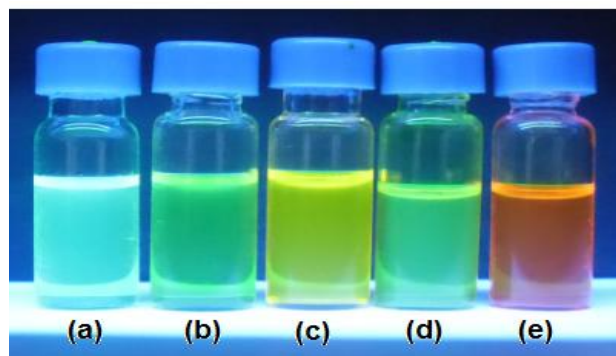


**Figura 64:** Orbitais de fronteiras para o P(FBz) com quatro unidades monoméricas: HOMO (abaixo ) e LUMO (acima).

## 5.2. Propriedades Fotofísicas

O estudo fotofísico foi fundamentado nos resultados obtidos nas análises de espectroscopia UV-vis e fluorescência. Estas análises foram feitas em soluções com diferentes concentrações e em filmes. Utilizou-se cubeta de quartzo, com 1,0 cm de caminho óptico e as medidas foram feitas em temperatura ambiente.

Todos os polímeros sintetizados apresentaram forte luminescência, em solução, quando iluminados com lâmpada ultravioleta a 365 nm, conforme apresentados na Figura 65.



**Figura 65: Imagens dos polímeros expostos a luz ultravioleta: a) P(FTh), b) P(FEd), c) P(FBz), d) P(FEd-FTh), e) P(FEd-Bz).**

Os resultados do estudo fotofísico foram apresentados de forma individual, e na sequência comparações das propriedades fotofísicas entre os polímeros serão discutidas.

Variações no perfil espectral com a concentração podem ser indicativos da ocorrência de uma série de fenômenos como a formação de excímeros, excíplexos, agregados etc., que serão abordados oportunamente.

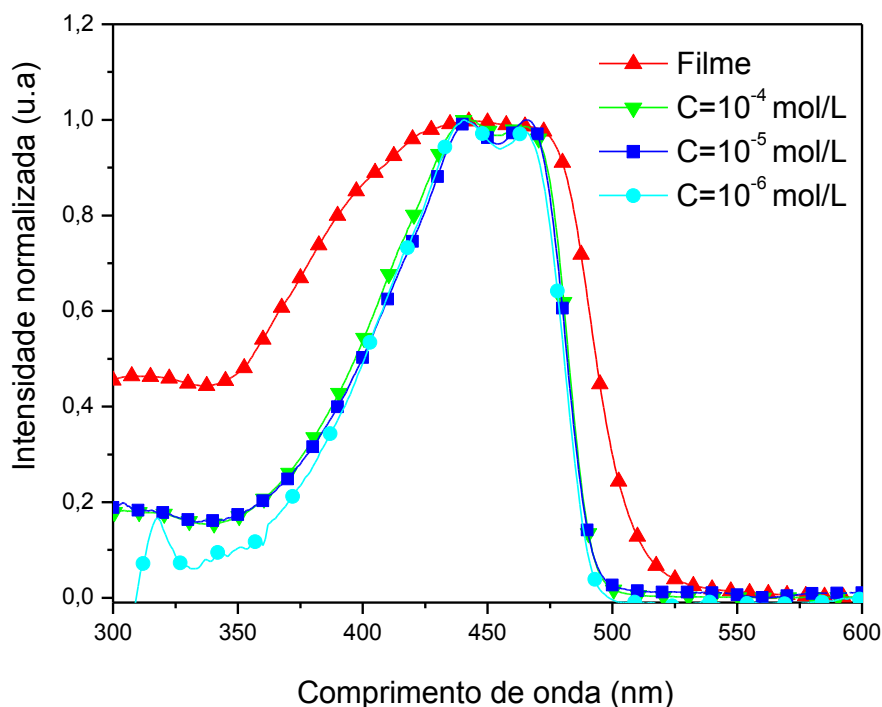
Foi observada uma diferença de intensidade entre os espectros das soluções diluídas e dos filmes, tanto na absorção como na emissão. Isto ocorre porque a eficiência de luminescência no estado sólido é menor quando comparados a molécula isolada. A migração do éxciton para sítios que o aprisionam ("quenching") e também a interação intercadeia produz estados excitados de menor energia, os quais não são fortemente radiativos quando acoplados ao estado fundamental. A literatura mostra que interações intercadeia podem modificar significativamente a energia de formação do éxciton de polímeros conjugados [6].

### **5.2.1. Caracterização Fotofísica do P(FEd)**

Os espectros de absorção do P(FEd) em diferentes soluções e em filme são mostrados na Figura 66. As curvas apresentadas estão com as intensidades normalizadas para uma maior clareza dos resultados.

Os espectros de absorção em solução apresentaram duas bandas bem definidas em 442 e 465 nm, que podem ser atribuídas a uma transição  $\pi - \pi^*$  das moléculas da cadeia principal e a um fraco complexo de transferência de carga intracadeias (ICT), respectivamente. Este tipo de complexo (cujo espectro de

absorção apresenta caudas extendidas e/ou ombros perto da borda de absorção) é normalmente encontrado em combinações alternadas de grupos doador e aceptores de elétrons, e sugere maior interação inter ou intra-cadeia [147].



**Figura 66: Espectros normalizados de absorção do copolímero P(FEd) em solução de clorofórmio e filme.**

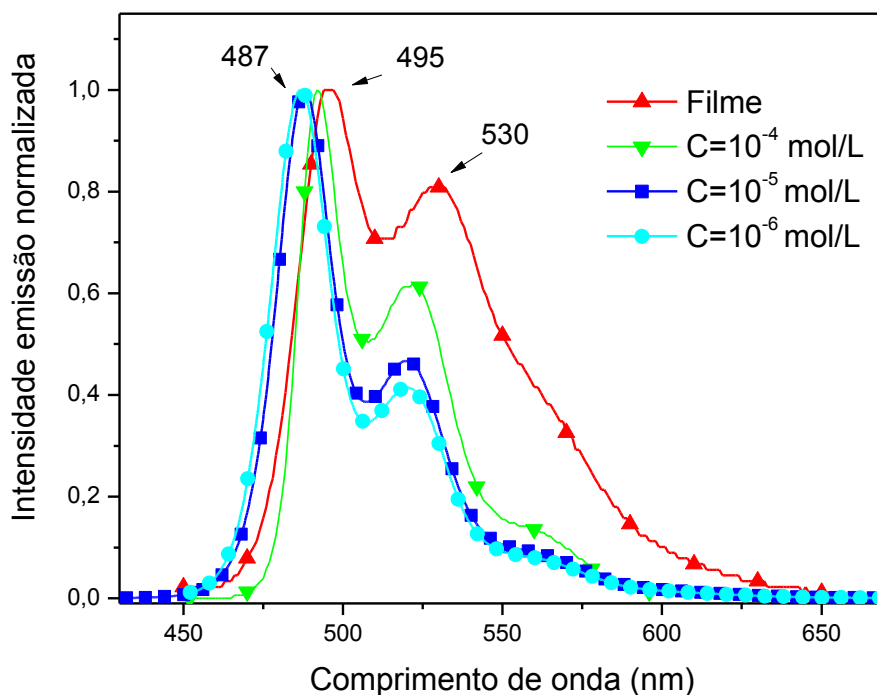
Nas várias configurações reportadas para copolímeros alternados fluoreno/heteroaromáticos do tipo doador-aceitador o único caso de aumento de elétrons  $\pi$  no grupamento fluoreno, é a combinação com EDOT [148]. O fluoreno nesse caso se comporta como o aceitador de elétrons em combinação com o EDOT, devido à forte doação de elétrons  $\pi$  do dois átomos de oxigênio do grupamento etilenodioxí. A presença dos dois picos com a forma “camelo” encontrada no espectro de absorção, é característica da presença do ICT. Nos outros copolímeros o grupamento fluoreno se comporta como doador de elétrons.

As curvas de absorções em filme e em solução de clorofórmio são coincidentes, com picos em 442 nm e 465 nm. No entanto, duas características, principais, são evidentes no espectro do filme: efeito menos pronunciado entre as bandas (transição  $\pi - \pi^*$  e ICT) e o alargamento para a região de maior energia. Este perfil mais alargado, reflete ampla variedade de espécies

conformacionais, que foram congeladas devido a rápida evaporação do solvente. O empacotamento das cadeias poliméricas no estado sólido tende a reduzir significativamente os ângulos de torção entre as unidades adjacentes e, por conseguinte, os níveis de energia são afetados. Em cadeias mais estendidas há maior deslocalização dos elétrons favorecendo o ICT. Os espectros de fluorescência para o P(FEd) em solução e filme que estão apresentados na Figura 67, foram obtidos a partir de  $\lambda_{ex}$  em 442 nm.

O espectro da solução diluída apresenta banda máxima em 487 nm e um ombro em 520 nm, que pode ser atribuída à banda vibrônica 0-0 e 0-1, respectivamente, comumente vista em polímeros totalmente conjugados contendo fluoreno [149].

Para o polímero em filme ocorreu pequeno deslocamento do pico máximo (495 nm), em direção às regiões de menor energia do espectro (vermelho) em relação à solução (487 nm) o mesmo ocorreu com o ombro de 520 nm para 530 nm. Isto pode ser atribuído a maiores interações entre as cadeias no estado sólido. Verificou-se também que, enquanto a intensidade do primeiro pico permaneceu inalterada com a concentração, o segundo, na região de menor energia apresentou aumento progressivo de intensidade. Esse efeito, atribuído a interações intercadeias é comumente observado em polímeros fotoluminescentes e pode reduzir a diferença de energia entre o HOMO e o LUMO [34]. Além disso, foi observada a presença de um ombro alargado em 570 nm que pode ser associado à formação de agregados no estado fundamental ou excímeros (agregados formados no estado excitado) [86,133].

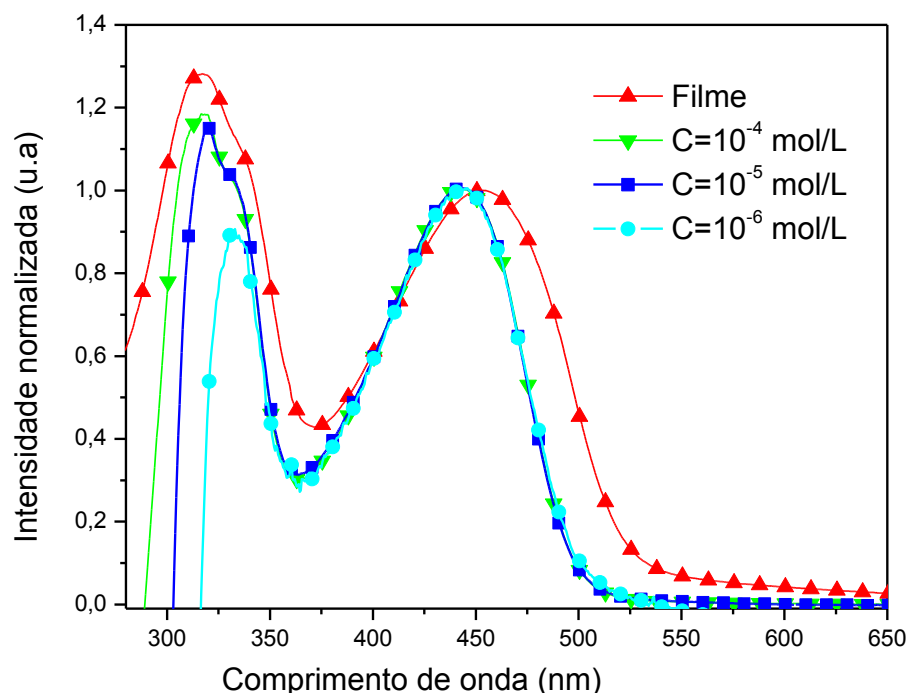


**Figura 67:** Espectros normalizados de fluorescência do copolímero P(FEd) em solução de clorofórmio e filme ( $\lambda_{exc}$  = 465 nm).

### 5.2.2. Caracterização Fotofísica do P(FBz)

Os espectros de absorção do P(FBz) em soluções de clorofórmio e na forma de filme, mostrado na Figura 68, apresentaram duas bandas bem definidas em, aproximadamente, 445 e 320 nm.

Conforme mencionado, a forma de absorção em “camelo” é típica de copolímeros com grupos doador - aceptor (D-A), sendo a banda de maior energia atribuída à transição  $\pi$ - $\pi^*$  e a banda de menor energia atribuída à transferência de carga interna (ICT) [68]. Esse efeito acarreta em concentração das cargas idades benzotiadiazol da cadeia.



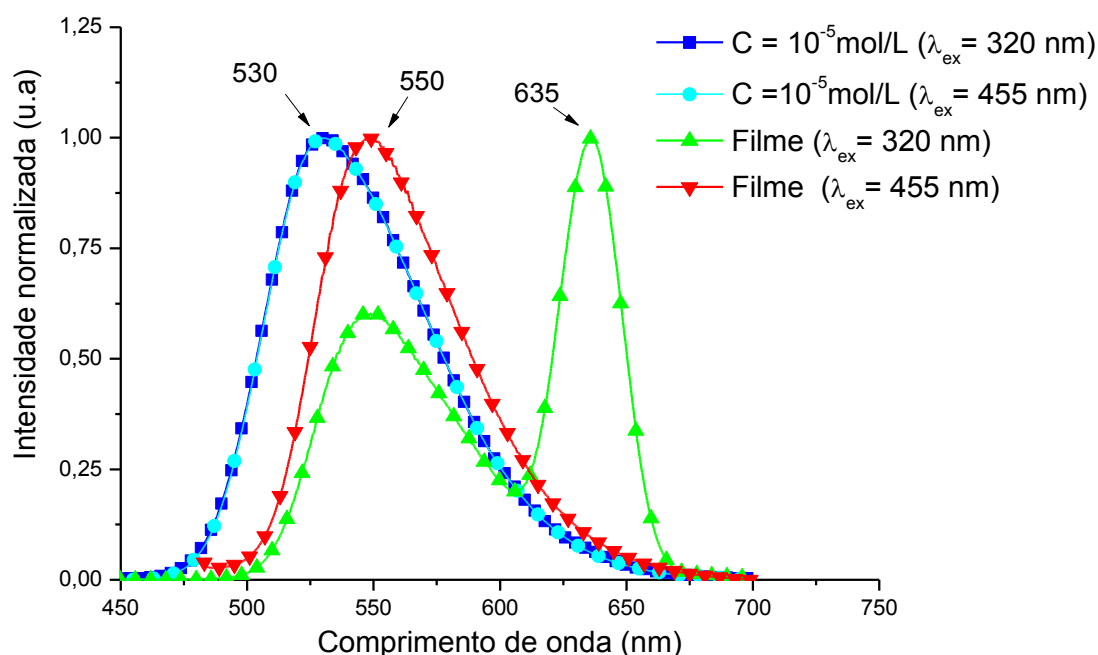
**Figura 68: Espectros normalizados de absorção em solução e filme do copolímero P(FBz).**

O conceito de ICT foi estabelecido na literatura baseando-se em cálculos teóricos, onde no caso de copolímeros de fluoreno-benzotiadiazol-tiofeno a banda na região do vermelho, atribuída ao ICT está relacionada com a localização eletrônica no benzotiadiazol (aceptor). A banda na região do azul é atribuída a uma transição excitônica  $\pi$ - $\pi^*$  deslocalizada, com ressonância de ligações simples e duplas, típicas de polímeros conjugados. Além disso, os cálculos mostraram que vários estados de transferências de carga coexistem, com baixa força de oscilador, que poderão exercer papel importante na extinção da fotoluminescência, logo após a excitação da banda azul [150]. Baseando-se nestes resultados, a banda em torno de 320 nm foi atribuída às transições  $\pi$ - $\pi^*$  do polímero e a banda em 445 nm, foi atribuída às transições de cargas intramoleculares (ICT) entre os grupamentos doador (fluoreno) e o acceptor (benzotiadiazol) de elétrons.

Os espectros de absorção em solução e filme são bem semelhantes. Observa-se um ligeiro deslocamento para o vermelho, da banda em 445 nm em solução para 455 nm em filme, sugerindo que interações intermoleculares estão presentes no estado sólido. Este efeito como no caso anterior, foi atribuída a formação de espécies associadas, que apresentam deslocamento para o

vermelho [151,152, 153]. A banda em 318 nm apresenta alargamento e aumento de intensidade com o aumento da concentração deslocando o pico máximo ligeiramente para regiões de menor energia.

Os espectros de fluorescência foram obtidos a partir de  $\lambda_{exc}= 320$  nm e  $\lambda_{exc}= 455$  nm para as diversas concentrações e filme. Na Figura 69 estão apresentados apenas os espectros da solução  $C=10^{-5}$  mol/L e em filme. Para as soluções os espectros de emissão com excitação em 320 nm e 445 nm foram coincidentes, ou seja, independente da excitação o espectro apresenta apenas uma emissão em 530 nm que corresponde à banda vibrônica 0-0.



**Figura 69: Espectros normalizados de fluorescência do copolímero P(FBz) em solução de clorofórmio e em filme ( $\lambda_{exc}= 320$  nm e  $\lambda_{exc}= 455$  nm).**

O comportamento visto para o espectro da solução não se repetiu para o filme, que apresenta emissões diferentes de acordo com a excitação. Quando excitado em 455 nm apresenta uma única banda de emissão em 550 nm, que pode ser atribuída a transição vibracional 0-0. Quando excitado em 320 nm (banda atribuída à transição  $\pi-\pi^*$ ) apresenta duas bandas de emissão uma em 550 nm (transição vibracional 0-0) e outra em 635 nm (transição vibracional 0-1).

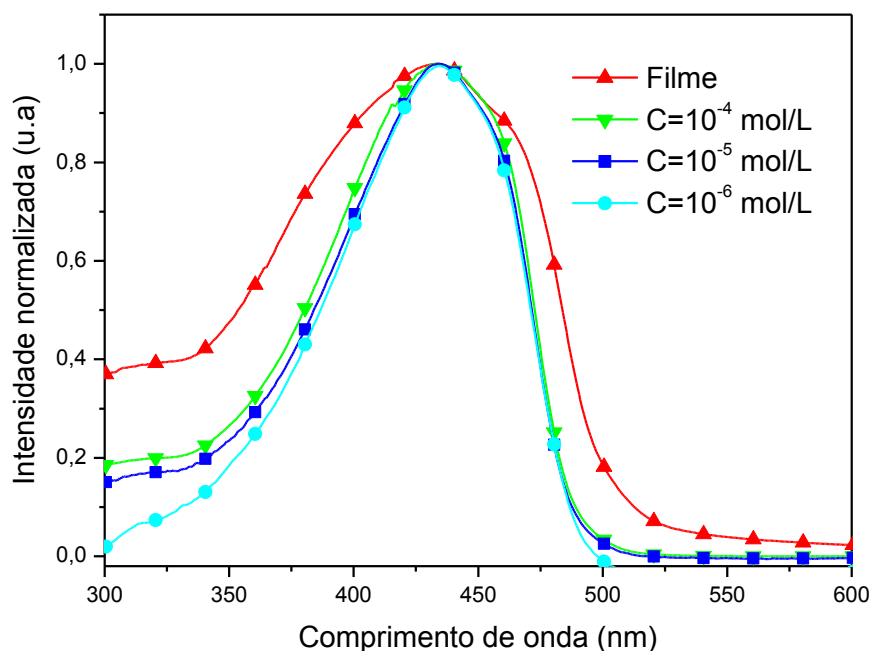
O monômero 2,1,3-benzotiadiazol atua como uma poderosa armadilha de éxciton, unidade fortemente aceptora, permitindo de forma eficiente a transferência do éxciton do segmento fluoreno a unidade benzotiadiazol do copolímero. Como resultado, a emissão azul a partir do segmento fluoreno é



completamente extinta em soluções concentrada e no estado sólido. O pico a 635 nm refere-se à emissão do filme quando excitado a 320 nm pode ser atribuído a estados associados que atuam como armadilhas. Os comprimentos de onda de emissão do P(FBz) foram referentes à cor verde no espectro visível.

### 5.2.3. Caracterização Fotofísica do P(FEd-FTh)

As curvas de absorção em solução de clorofórmio e filme do copolímero P(FEd-FTh), Figura 65, são muito semelhantes, com banda em torno de 434 nm, sem ombros, característica da transição  $\pi-\pi^*$  das moléculas. No espectro absorção em filme, assim com nos polímeros P(FEd) e P(FBz) o perfil é mais amplo e alargado, indicando uma maior variedade conformacional das espécies absorvedoras.



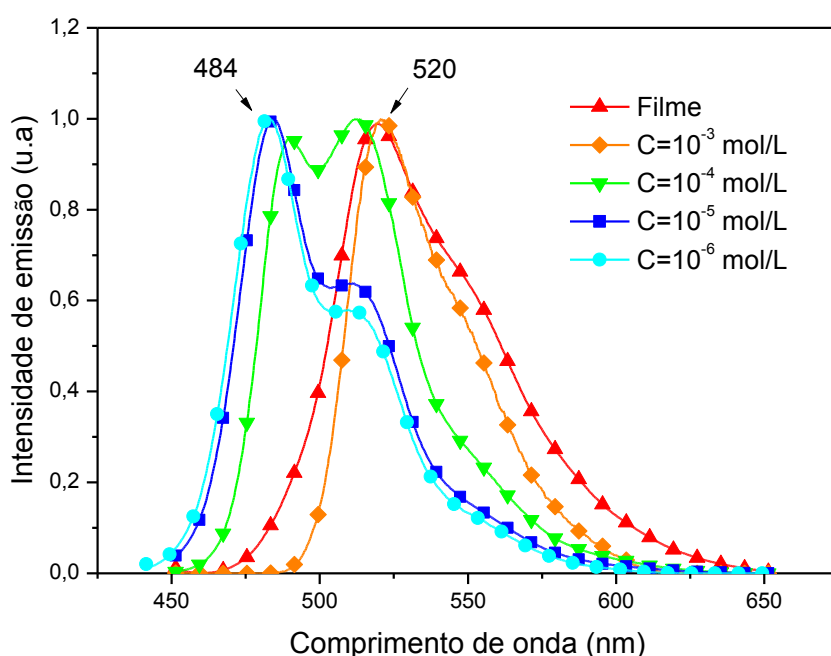
**Figura 70: Espectros de absorção normalizados do copolímero P(FEd-FTh) em solução de clorofórmio e filme.**

No espectro de fluorescência, apresentado na Figura 71, observar-se para solução diluída ( $C=10^{-5}$  mol/L e  $C=10^{-6}$  mol/L) um pico máximo em 484 nm, um ombro em 510 nm e também uma “cauda” em 550 nm.

Para  $C=10^{-4}$  mol/L a emissão apresentou um perfil que engloba características da solução diluída e concentrada, com picos em 490 nm e 512

nm. Podemos atribuir o primeiro à molécula isolada e o segundo a emissão de formas agregadas.

Com a aproximação das cadeias, isto é, com o aumento da concentração da solução, ocorre um forte deslocamento do pico máximo apresentado no espectro, ou seja, a emissão passa a apresentar um pico em 520 nm e um ombro em 550 nm para a  $C=10^{-3}$  mol/L, assim como, na forma de filme. A formação de um único pico (520 nm) indica a formação de agregados moleculares, ou de excímeros. Como excímeros não podem ser diretamente excitados, há forte indicação que os agregados no estado eletrônico fundamental atuem como armadilhas. Esta transferência é muito mais rápida do que o decaimento do éxciton formado no cromóforo isolado e por isso seria a única transição detectada.



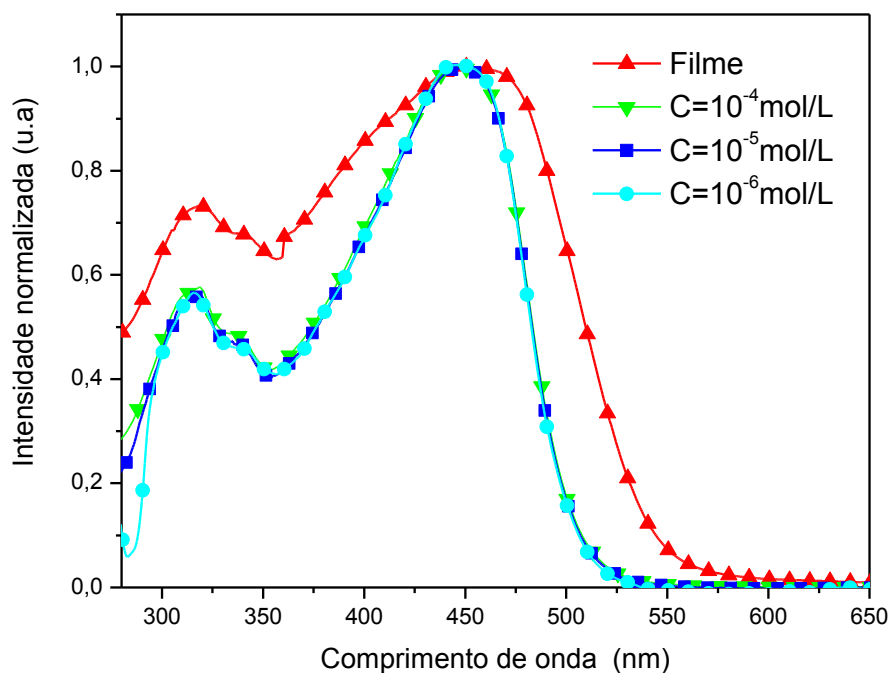
**Figura 71: Espectros normalizados de fluorescência do copolímero P(FEd-FTh) em solução de clorofórmio e em filme ( $\lambda_{exc}=434$  nm).**

#### 5.2.4. Caracterização Fotofísica do P(FEd-FBz)

Os espectros de absorção do P(FEd-FBz) em soluções de clorofórmio e na forma de filme, apresentado na Figura 72, apresentaram duas bandas sendo uma em aproximadamente 320 e outra em 450 nm. A banda de maior energia do copolímero, em 320 nm, foi atribuída às transições  $\pi-\pi^*$  do polímero e a

banda de menor energia, em 450 nm, foi atribuída as transições de cargas intramoleculares (ICT) entre os grupamentos acceptor de elétrons (benzotiadiazol) e o grupamento doador de elétrons (fluoreno-EDOT) na estrutura polimérica.

A banda em 320 nm não se apresenta na forma de um único pico, e este comportamento pode ser atribuído ao aumento da variedade estrutural presente no copolímero aleatório quando comparado ao copolímero alternado P(FBz) [99].



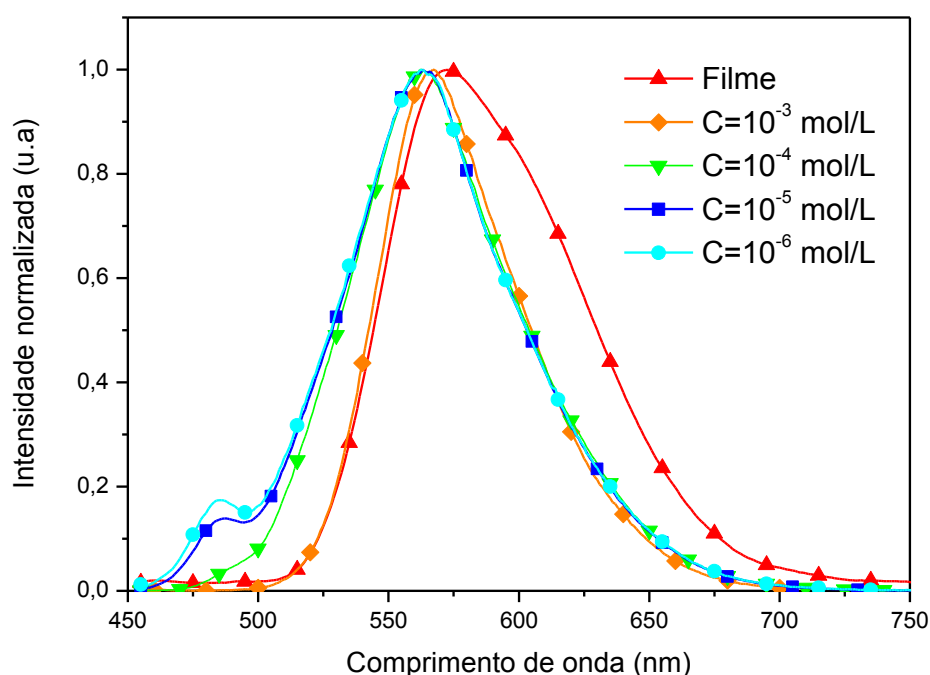
**Figura 72: Espectros normalizados de absorção do copolímero P(FEd-FBz) em solução clorofórmio e filme .**

As curvas de absorções em filme e em solução de clorofórmio são muito semelhantes, com picos em 320 nm e 450 nm. A principal característica observado no espectro do filme, assim como nos demais polímeros, é o alargamento da curva, que reflete uma ampla variedade de conformações das espécies cromofóricas que, conforme anteriormente mencionado, deve-se ao congelamento destas conformações com a rápida evaporação do solvente. Lembrando que, o empacotamento das cadeias poliméricas no estado sólido tende a reduzir significativamente os ângulos de torção entre as unidades adjacentes afetando assim, os níveis de energia.

Os espectros de fluorescência, Figura 73, foram obtidos a partir de  $\lambda_{exc}=450$  nm com picos máximos em torno de 565 nm e 572 nm para a solução diluída e para o filme respectivamente. A emissão do P(FEd-FBz) em filme

apresentou um deslocamento muito pequeno (7 nm) para o vermelho em relação a solução.

A fotoluminescência no estado sólido consiste quase que exclusivamente da emissão das unidades Bz (benzotiadiazol), indicando que ocorreu transferência de energia intracadeia e/ou intercadeias do segmento (fluoreno-EDOT) para unidades Benzotiadiazol. Como resultado, os éxcitons gerados são eficientemente confinados e recombinados nas regiões de Bz, e a emissão do copolímero é exclusivamente devida a este componente [134].



**Figura 73: Espectros normalizados de fluorescência do P(FEd-FBz) em solução de clorofórmio e filme ( $\lambda_{exc}=450$  nm).**

Para soluções diluídas observa-se uma pequena banda na região entre 450 e 500 nm que poderia ser atribuída aos segmentos Fluoreno-EDOT (que apresenta pico máximo de emissão em 487nm).

### 5.2.5. Comparação Fotofísica dos Polímeros Sintetizados

Nas Figuras 74 e 75 estão apresentadas uma comparação entre os espectros de absorção e emissão em solução ( $C=10^{-5}$  mol/L) para os copolímeros P(FTh), P(FEd), P(FBz), P(FEd-FTh) e P(FEd-FBz). Estes espectros não foram normalizados, para que pudessem ser avaliadas as intensidades relativas de absorção e emissão. Uma grande intensidade de

absorção é de fundamental importância para aplicação do polímero em célula solar e grande intensidade de emissão indica uma maior eficiência luminosa (menor desativação dos éxcitons por caminhos não radiativos) importante para aplicação em dispositivo emissor de luz (LED).

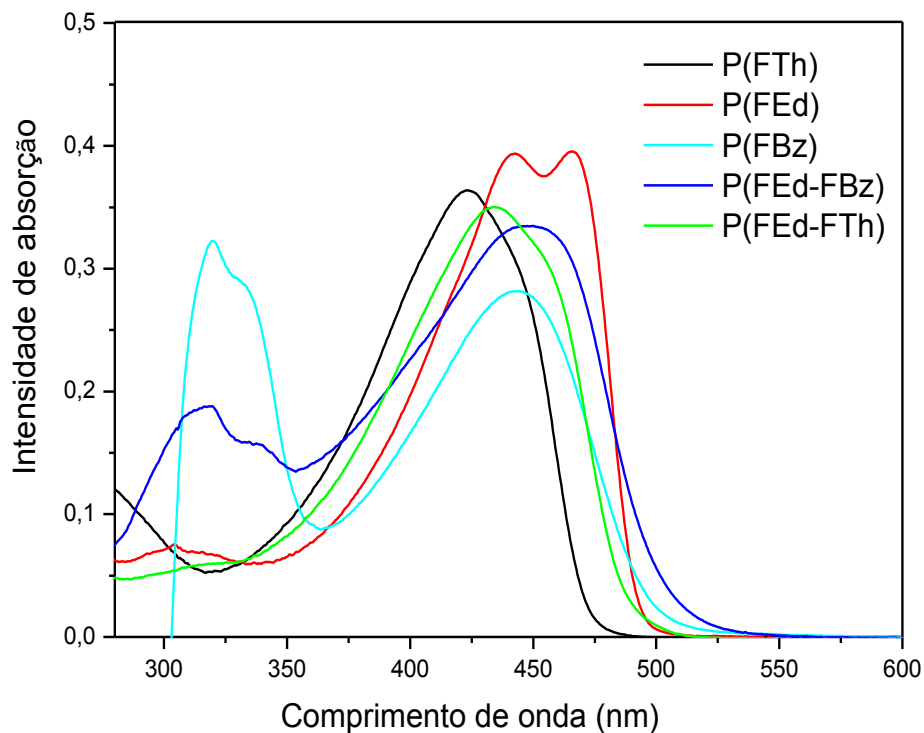
Os copolímeros P(FEd), P(FBz) e P(FEd-FBz), que apresentam em sua estrutura unidades com características (D-A) e são introduzidos em polímeros conjugados para se obter melhores propriedades na capacidade de transporte de elétrons. Devido à combinação dos orbitais das unidades ricas em elétrons (Fluoreno e Edot) e deficientes em elétrons (benzotiadiazol), maior deslocamento para o vermelho foi observado para a absorção e emissão desses copolímeros, resultado de menor *gap* quando comparado aos copolímeros que não apresentam em sua estrutura maiores diferenças de eletroafinidade e/ou diferenças de energia de ionização.

O copolímero P(FEd) também apresenta pequena transferência de carga (ICT) entre o EDOT e Fluoreno, conforme já mencionado. O fluoreno neste caso atua como aceptor de elétrons devido ao fato do EDOT apresentar maior capacidade em doar elétrons. A capacidade transportadora de buracos do Edot tem sido amplamente explorada na literatura, mas as intensidades de absorção e emissão não foram levadas em consideração, e os espectros têm sido apresentados de forma normalizada [86,129].

A Figura 74 apresenta o espectro de absorção dos copolímeros em solução  $C=10^{-5}$  mol/L. Pode ser observado que os estados ICT mais pronunciados foram observados para os materiais contendo o grupamento benzotiadiazol P(FBz) e P(FEd-FBz), enquanto que os contendo tiofeno não apresentaram este caráter e um fraco ICT para o P(FEd) pode também ser observado. Evidentemente, a ICT é mais significativo para o P(FBz) do que para os outros dois polímeros devido a maior habilidade aceptor de elétrons do grupamento benzotiadiazol, formando orbitais LUMO localizados.

Para aplicação em células solares é interessante que o copolímero apresente uma absorção de fótons na região de maior emissão da luz solar, (sobreposição espectral). E, como pode ser observado, as absorções máximas dos copolímeros sintetizados estão na mesma região do espectro, entre 350-500 nm, portanto a região de absorção não é um fator determinante quando as propriedades fotovoltaicas são comparadas. No entanto, as intensidades de

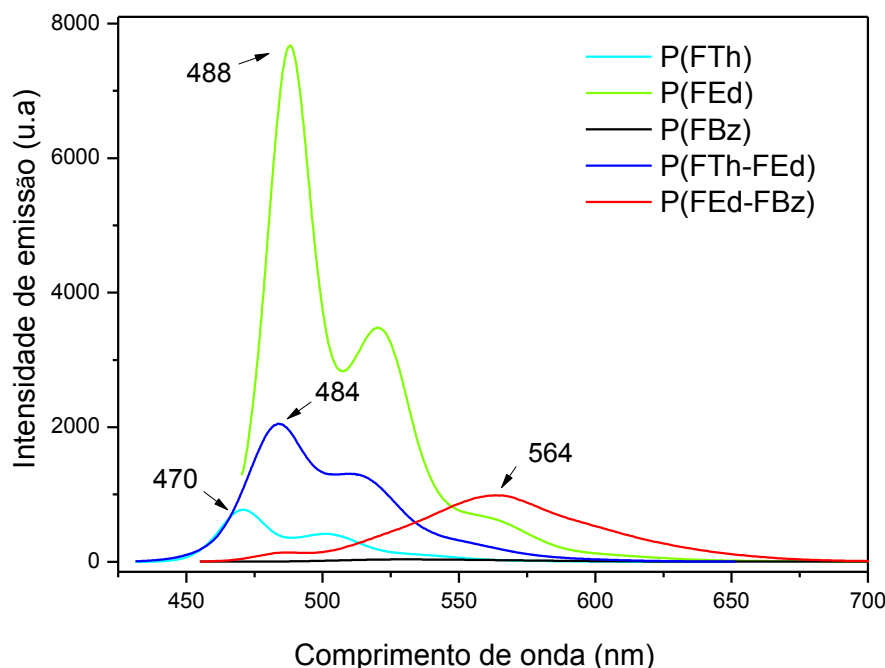
absorção são diferentes, o que pode influenciar diretamente a eficiência de conversão de fótons em éxcitons. Diante disso, espera-se que o copolímero P(FEd) apresente maior eficiência em célula solar, por apresentar maior intensidade de absorção comparado aos demais copolímeros.



**Figura 74: Espectros de absorção dos copolímeros P(FEd), P(FTh), P(FBz), P(FEd-FTh) e P(FEd-FBz) em solução ( $C=10^{-5}$  mol/L).**

Observou-se, também, que os copolímeros aleatórios P(FEd-FTh) e P(FEd-FBz) apresentaram um maior alargamento das curvas de absorção em relação aos seus respectivos alternados, P(FTh) e P(FBz) com adição do grupamento Edot, o que corresponde a maior eficiência da absorção. O P(FEd-FBz) apresentou também maior intensidade na absorção em relação ao P(FBz).

A Figura 75, apresenta comparação entre os espectros de fluorescência em solução ( $C=10^{-5}$  mol/L) para os copolímeros P(FEd), P(FTh), P(FBz), P(FEd-FTh) e P(FEd-FBz). A maior intensidade de emissão foi para o P(FEd), indicando que possivelmente este copolímero apresente melhor eficiência quando aplicado em dispositivo emissor de luz. Além de apresentar a maior intensidade de emissão este copolímero também apresentou a maior intensidade de absorção, em relação aos outros copolímeros.



**Figura 75: Espectros de fluorescência dos copolímeros P(FEd), P(FTh), P(FBz), P(FEd-FTh) e P(FEd-FBz) e em solução (  $C=10^{-5}$  mol/L) ( $\lambda_{exc} = \lambda_{max}$ , UV).**

Para os polímeros aleatórios P(FEd-FTh) e P(FEd-FBz) observou-se que a intensidade de emissão foi maior em relação aos copolímeros alternados P(FTh) e P(FBz), respectivamente. Observa-se claramente o efeito doador do grupamento EDOT.

A maior intensidade de emissão dos polímeros aleatórios poderia ser também atribuída a menor organização estrutural, menor interação intercadeia, quando comparados aos copolímeros alternados P(FTh) e P(FBz), é reportado na literatura que polímeros mais organizados possuem menor intensidade de emissão [154].

### 5.3. Propriedades Eletroluminescentes

Os dispositivos eletroluminescentes foram confeccionados da mesma forma: ITO/PEDOT:PSS/POLÍMERO/(b-PBD)/AL.

Os polímeros para serem aplicados em PLEDs devem possuir excelentes propriedades luminescentes e os dispositivos precisam de transporte adequado e equilibrado entre os elétrons e os buracos injetados, para permitir uma recombinação eficiente dessas cargas elétricas. A adição de PEDOT

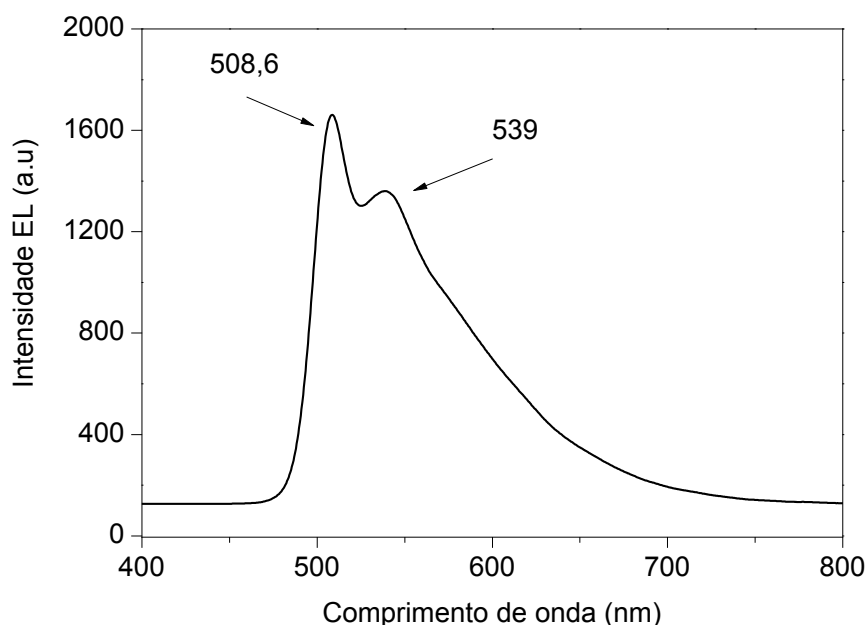
(transportador de buracos) e b-PBD (transportador de elétrons) devem contribuir para o equilíbrio das cargas [129,155].

A seguir são apresentados os dispositivos eletroluminescentes para cada um dos polímeros sintetizados, seguidos de uma comparação entre os resultados obtidos.

### 5.3.1. Dispositivo Eletroluminescente do Poli[2,7-9,9'-di-n-hexil-fluoreno-alt-2,5-(3,4-etilenodioxitiofeno) - P(FEd).

O espectro de eletroluminescência (EL) do P(FEd) mostrado na Figura 76, apresentou pico de emissão em 508 nm, e ombros em 539 e 580 nm. Deslocamento pouco significativo (13 nm) para regiões de menor energia, quando comparado à fluorescência em filme que apresentou pico em 495 nm e ombros em 530 e 550-560 nm, Figura 62. Esse fenômeno também foi verificado no comportamento de outros dispositivos conforme reportado nas referências [97,123].

As diferenças entre a EL e PL encontradas para os polímeros sintetizados neste trabalho, como por exemplo, a forma mais alargada da EL e o deslocamento para regiões de menor energia tem sido atribuída aos decaimentos radiativos dos segmentos de maior conjugação ou também podem ser devido ao excesso de elétrons injetados no dispositivo [123].

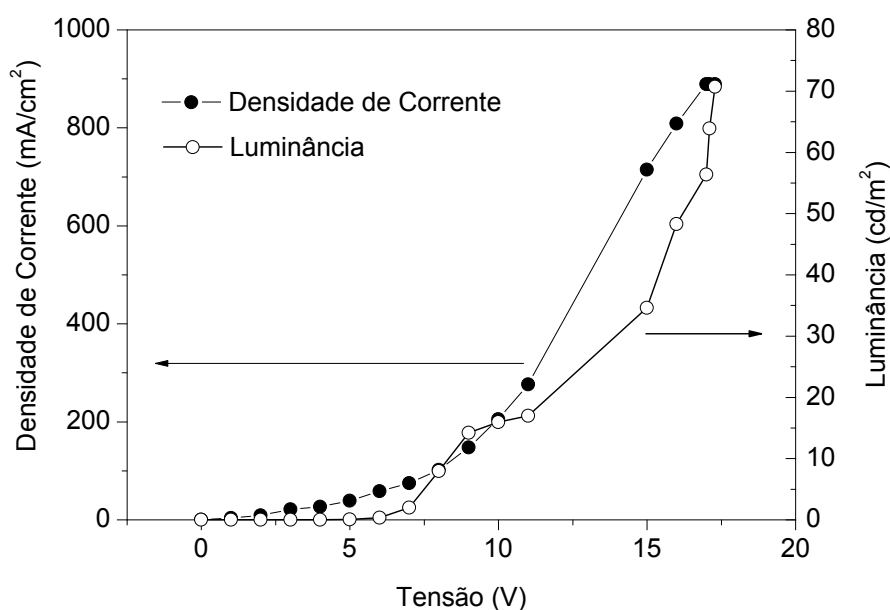


**Figura 76: Espectro de emissão de eletroluminescência do dispositivo ITO/PEDOT: PSS/P(FEd)/(b-PBD)/Al em 20 volts.**



Avaliando o desempenho eletrônico do dispositivo construído a partir de P(FEd) verificou-se que a voltagem mínima para o início da injeção de cargas foi próximo de 8,2 Volts e o brilho máximo foi de 70  $\text{cd/m}^2$  em 17 Volts, apresentado da Figura 77.

O valor da ddp inicial (turn-on) está adequado com os valores encontrados em literatura [147,156]. Na literatura encontra-se também a eletroluminescência de uma molécula pequena com estrutura semelhante ao mero do P(FEd) apresentando voltagem inicial de 6 Volts e luminância máxima de 6  $\text{Cd/m}^2$  com voltagem de 11,3 Volts. O baixo valor de voltagem inicial indica uma boa injeção de cargas [80]. Outros trabalhos encontrados em literatura com polímero de mesma estrutura ou polímero de estrutura semelhante (mudança apenas na ramificação) não apresentam resultados de luminescência e voltagem inicial, apenas apresentam a curva de EL e comentam a respeito da cor de emissão. Esses resultados são semelhantes aos resultados obtidos [129].



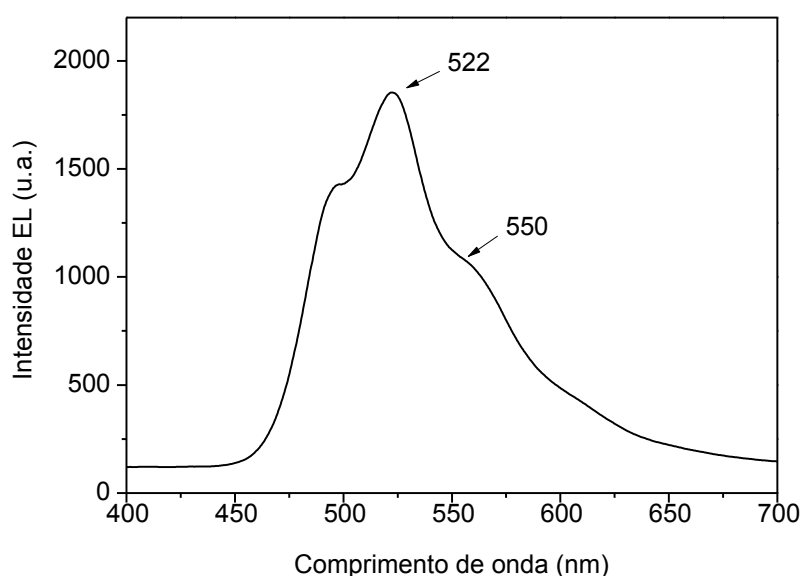
**Figura 77: Curva de densidade de corrente e luminância em função da tensão para o dispositivo ITO/PEDOT:PSS/P(FEd)/(b-PBD)/Al.**

Os politiofenos e seus derivados ocuparam uma posição importante no desenvolvimento de aplicações para LED. Sua estrutura, metodologia de síntese, propriedades físicas e químicas foram muito estudadas, por aproximadamente 20 anos. Apresentaram propriedades elétricas e eletro-ópticas únicas, boa estabilidade e facilidade de mudanças estruturais, porém quando comparados a outros polímeros eletroluminescentes como Polifluorenos (PF),

Poli(p-fenileno-vinileno) (PPV), Poli(p-fenileno) (PPP), verificou-se sua relativa baixa eficiência luminescente e baixo desempenho eletroluminescente [157].

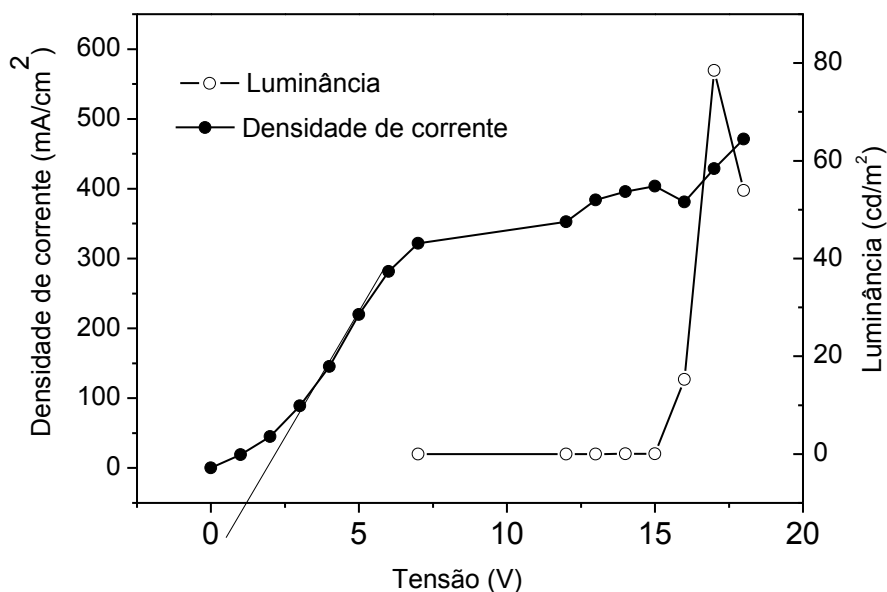
### 5.3.2. Dispositivo Eletroluminescente do Poli(2,7-9,9'-di-n-hexil-fluoreno-alt-2,5-tiofeno) - P(FTh).

O espectro de eletroluminescência do P(FTh) mostrado na Figura 78, apresentou pico de emissão em 522 nm, e ombros em 500 nm e 550 nm. Deslocamento (50 nm) para regiões de menor energia, quando comparado à fluorescência em filme que apresentou pico em 500 nm e ombros em 550 nm, Figura 70. Em relação à fluorescência em filme ocorreu um deslocamento de 20 nm.



**Figura 78: Espectro de emissão de eletroluminescência do dispositivo ITO/PEDOT: PSS/P(FTh)/(b-PBD)/Al em 20 volts.**

No dispositivo construído a partir de P(FTh) verificou-se que a voltagem mínima para o início da injeção de cargas foi próximo de 1,2 Volts e o brilho máximo foi de  $78,5 \text{ cd/m}^2$  em 17 Volts, conforme apresentado na Figura 79.



**Figura 79: Curva de densidade de corrente e luminância em função da tensão para o dispositivo ITO/PEDOT:PSS/P(FTh)/(b-PBD)/AL.**

A literatura apresenta um desempenho superior de LED para um polímero de mesma estrutura na cadeia principal, porém com ramificação, sendo a eficiência de 0,38% a 8 V com luminescência de 356 cd/m<sup>2</sup>. Nesta literatura utilizou-se Ca e Al, juntos, como camada injetora de elétrons para melhorar o desempenho do dispositivo, diferentemente da configuração do LED usado neste trabalho [85,86].

### 5.3.3. Dispositivo Eletroluminescente do Poli[2,7-9,9'-di-n-hexil-fluoreno-alt-(2,3,5-benzotiadiazol)]- P(FBz).

O dispositivo EL com o P(FBz) como camada emissiva não foi possível detectar eletroluminescência. Pode-se atribuir ao fato do espectro de EL possuir sinal de baixíssima intensidade ou estar ocorrendo uma degradação do dispositivo. Isto provavelmente foi devido à transferência de carga intra ou intermolecular (processo não radiativo) diminuindo a fluorescência, como já apresentado em outro trabalho [147]. Isto pode ser verificado no espectro de fluorescência (Figura 75 da comparação sem normalizar – item 5.2.5.), onde o P(FBz) apresenta uma baixa intensidade de emissão.

A maioria das publicações, encontradas para polímero de mesma estrutura, apresenta aplicações em células solares [71,132,158]. Para aplicação em LEDs, encontrou-se em literatura, para um copolímero fenileno-etileno

contendo benzotiadiazol [156], luminância de  $34 \text{ cd/m}^2$ , densidade de corrente de  $33,6 \text{ mA/cm}^2$  e eficiência de  $0,012\%$ , mostrando que este grupo acceptor não apresenta um bom desempenho, como verificado neste trabalho. Melhores resultados foram encontrados,  $400 \text{ cd/m}^2$ , para copolímeros com ramificações alifáticos, que reduzem a formação de agregados no estado fundamental e excímeros no estado excitado, melhorando a fluorescência [136].

#### 5.3.4. Dispositivo Eletroluminescente poli[2,7-9,9'-di-n-hexil-fluoreno-alt-2,5-(3,4-etilenodioxitiofeno)-co-2,7-9,9'-di-n-hexil-fluoreno-alt-tiofeno]-P(FEd-FTh).

O espectro EL do P(FEd-FTh) mostrado na Figura 80, apresentou dois picos de emissão eletroluminescente, um em  $535 \text{ nm}$ , menos acentuado, e outro em aproximadamente  $559 \text{ nm}$ . Apresentou também um ombro em  $600 \text{ nm}$ . Podemos dizer que o pico em  $559 \text{ nm}$  e o ombro  $600 \text{ nm}$  pode ser atribuído ao decaimento radiativo dos agregados ou dos excímeros.

Observou-se um deslocamento de ( $15 \text{ nm}$ ) para regiões de menor energia, quando comparado a PL em filme. O deslocamento da eletroluminência do P(FEd-FTh) em relação a PL foi ligeiramente maior quando comparado ao deslocamento da eletroluminescência do P(FEd) em relação a PL. Isto se deve provavelmente a conformação mais planar da cadeia principal ou a maior formação de agregados.

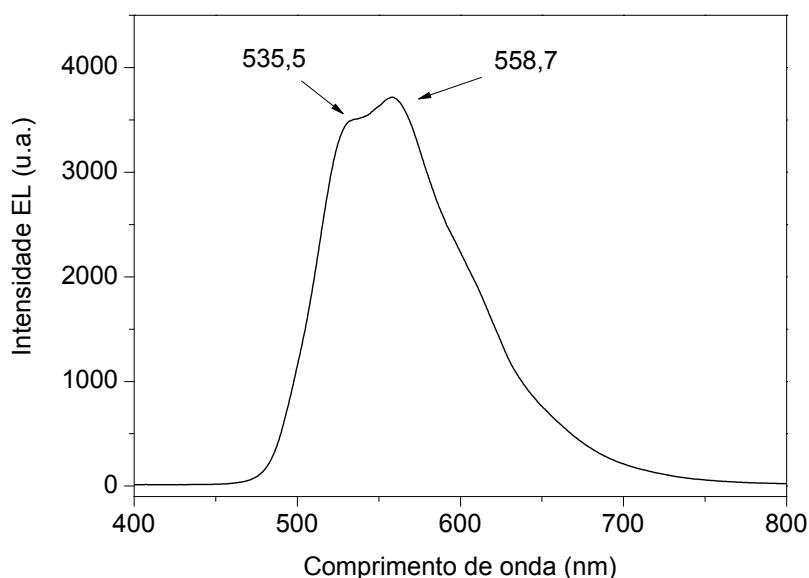
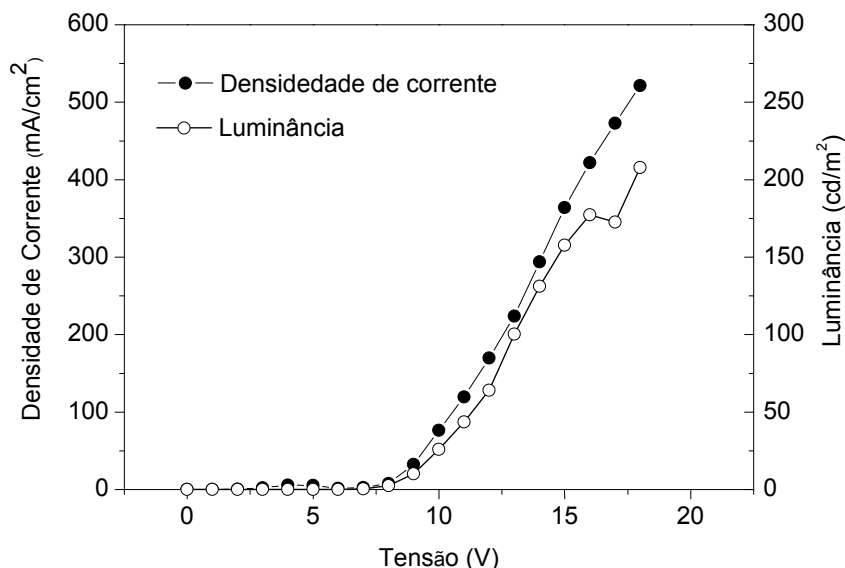


Figura 80: Espectro de emissão de eletroluminescência do dispositivo ITO/PEDOT: PSS/P(FEd-FTh)/(b-PBD)/AL em 20 volts.

Avaliando o desempenho eletrônico do dispositivo construído a partir de P(FEd-FTh) verificou que a voltagem mínima para o início da injeção de cargas foi em torno de 9,0 Volts com um brilho máximo de 272  $\text{cd/m}^2$  em 19 Volts, conforme apresentado na Figura 81.



**Figura 81: Curva de densidade de corrente e luminância em função da tensão para o dispositivo ITO/PEDOT:PSS/P(FEd-FTh)/(b-PBD)/AL.**

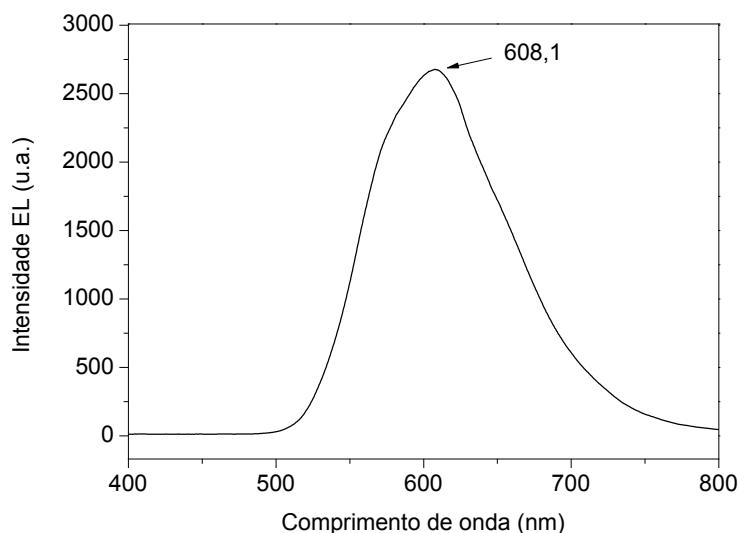
### 5.3.5. Dispositivo Eletroluminescente Poli [2,7-9,9'-di-n-hexil-fluoreno-alt-2,5-(3,4-etilenodioxitiofeno) – co - 2,7- 9,9'- di - n- hexil - fluoreno-alt-benzo [1,2,5] tiadiazol] – P(FEd-FBz).

O espectro EL do P(FEd-FBz) mostrado na Figura 82, apresentou pico de emissão eletroluminescência em 608 nm, e um ombro em aproximadamente 580 nm. Também foi observado um deslocamento para regiões de menor energia (41 nm) quando comparado à fluorescência em filme.

O fenômeno do deslocamento do pico de emissão eletroluminescência, para regiões de menor energia, quando comparado ao pico de emissão PL, foi observado em todos os espectros EL dos dispositivos construídos a partir dos polímeros sintetizados.

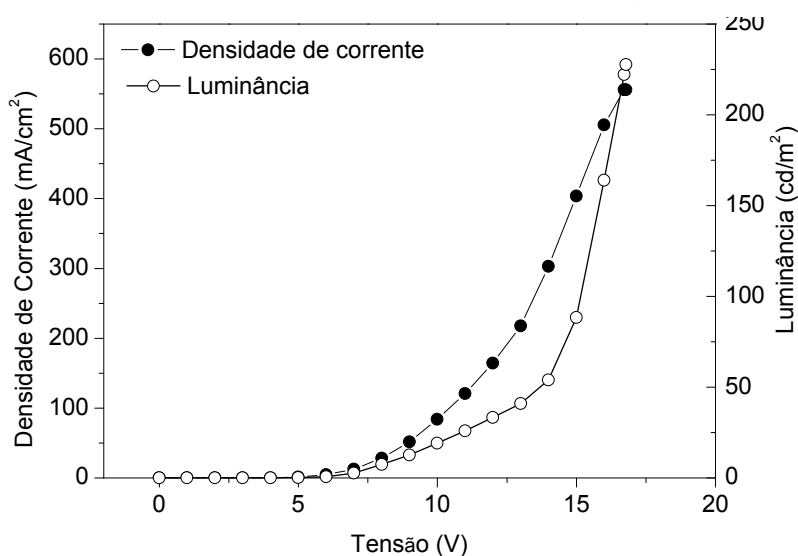
A pequena diferença existente entre espectros de PL e EL obtido a partir da emissão no estado sólido, deve-se à natureza e aos mecanismos envolvidos na geração dos estados excitados, que podem ser formados a partir de excitação direta (fótons) ou de recombinação de cargas eletrônicas na camada polimérica.

A emissão (foto ou eletroluminescente) é caracterizada por transição eletrônica entre o LUMO e um orbital molecular preenchido de maior energia (HOMO). Como os dois tipos de emissão se relacionam apenas com os estados eletrônicos do polímero e envolvem os mesmos estados eletrônicos, deve-se esperar que os espectros de foto e de eletro emissão sejam iguais, e isto é, em geral, observado [77].



**Figura 82: Espectro de emissão de eletroluminescência do dispositivo ITO/PEDOT: PSS/P(FEd-FBz)/(b-PBD)/AL em 20 volts.**

Quanto ao desempenho do dispositivo verificou que a voltagem mínima para o início da injeção de cargas na camada polimérica foi de 11 Volts e o valor da densidade de corrente máxima,  $558 \text{ mA/cm}^2$ , com um brilho máximo de  $227 \text{ cd/m}^2$  em aproximadamente 17 Volts, apresentado na Figura 83.

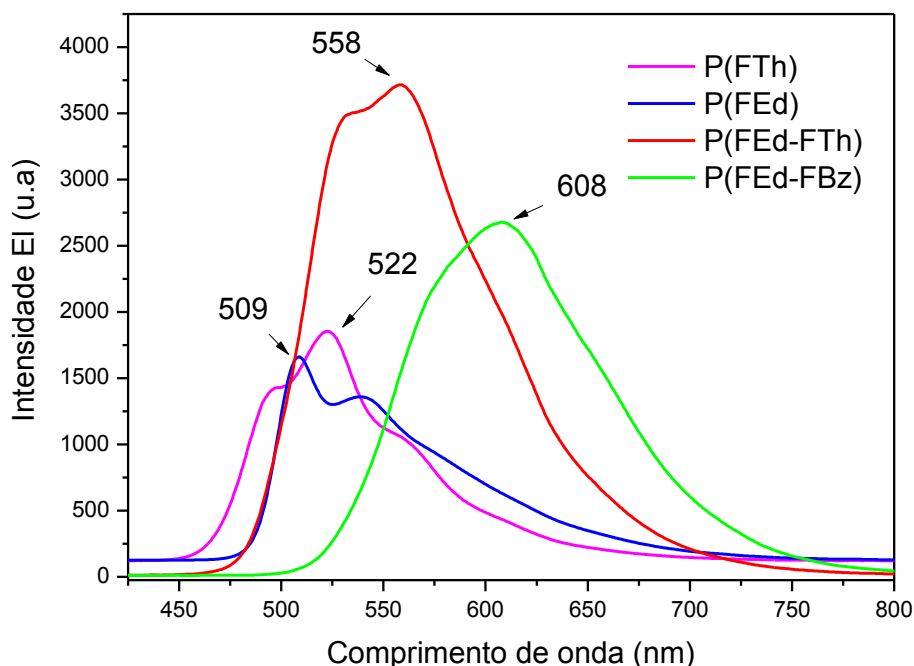


**Figura 83: Curva de densidade de corrente e luminância em função da tensão para o dispositivo ITO/PEDOT:PSS/P(FEd-FBz)/(b-PBD)/AL.**

### 5.3.6. Comparação Eletroluminescente dos Polímeros Síntetizados

A Figura 84 apresenta os espectros de eletroluminescência dos dispositivos com P(FEd), P(FTh), P(FEd-FTh) e P(FEd-FBz) como camada emissora. A emissão máxima ( $\lambda_{\text{máx}}$  eletroluminescência) dos dispositivos EL baseados em P(FEd), P(FTh), P(FEd-FTh) e P(FEd-FBz) são 509, 522, 558 e 608 nm respectivamente, os quais são similares a correspondente PL máxima, apresentadas na Figura 75 da comparação.

Os dois polímeros que apresentaram maior intensidade de EL foram os copolímeros aleatórios P(FEd-FTh) e P(FEd-FBz). Sabe-se que copolímeros sintetizados de forma aleatória possuem estrutura amorfa (não formam regiões cristalinas), além disso, a maior desorganização das estruturas acarreta menores interações intercadeias. Isto foi reportado anteriormente, em trabalhos que relatam que agregação de cadeias tende a reduzir o desempenho do dispositivo eletroluminescente, uma vez que, o rendimento quântico da foto e da eletroluminescência se reduz drasticamente. A redução na intensidade de emissão é atribuída à possibilidade de ocorrência de tipos diferentes de processos, entre eles: a migração do éxciton e adesativação através dos processos de transferência de energia intermoleculares [2,159].



**Figura 84: Espectros de eletroluminescência utilizando P(FEd), P(FTh), P(FEd-FTh) e P(FEd-FBz) como camada emissora obtidos em 20 Volts.**

A Tabela 11 apresenta um resumo dos valores obtidos, para facilitar a avaliação na comparação entre os polímeros aplicados em dispositivos. Comparativamente os copolímeros apresentaram leve aumento na tensão de operação, passando de 8,2 Volts para P(FEd) para 9 Volts para P(FEd-FTh) e 11 Volts para P(FEd-FBz). Por outro lado, a luminância aumentou significativamente, passando de aproximadamente 70 cd/m<sup>2</sup> P(FEd) para aproximadamente 272 cd/m<sup>2</sup> (P(FEd-FTh) e, em torno de 227 cd/m<sup>2</sup> para P(FEd-FBz). Esse aumento substancial também foi constatado na eficiência luminosa, onde o valor de aproximadamente 9 cd/mA P(FEd) aumentou para aproximadamente 40 cd/mA tanto para o P(FEd-FTh), quanto para o P(FEd-FBz).

Diante destes resultados o P(FEd-FTh) e o P(FEd-FBz) foram considerados os dispositivos mais eficientes devido ao valor de eficiência luminosa e luminância encontrados, serem superiores aos dos outros polímeros. Estes valores podem ser considerados modestos frente aos resultados encontrados em literatura, por exemplo, para polímeros altamente luminescentes como os polifluorenos que apresentam luminância de 10.000 cd/m<sup>2</sup> com tensão inicial menor que 6 V e em copolímeros contendo fluoreno e benzeno foi reportado uma luminância de 1.059 cd/m<sup>2</sup> [160,161].

**Tabela 11: Desempenhos dos LEDs utilizando os polímeros P(FEd), P(FTh), P(FEd-FTh) e P(FEd-FBz) como camada ativa.**

Polímeros	EL Emissão $\lambda_{\text{max}}$ (nm)	CIE Coordenadas (x, y)	Tensão (V) <sub>Max</sub>	Eficiência Luminosa (cd/mA) (%)	Luminância (cd/m <sup>2</sup> )
P(FEd)	509	(0.31,0.53)	17	9,6	70,2
P(FTh)	500	(0.22,0.43)	17	18,30	78,5
P(FEd-FTh)	558	(0.34,0.58)	19	44,84	272,5
P(FEd-FBz)	608	(0.49,0.50)	16,8	40,98	227,7

Embora os deslocamentos para comprimentos de onda em direção ao vermelho sejam poucos significativos nos espectros de EL, observa-se com base no diagrama de cromaticidade, Figura 85, a mudança de cores de emissão.

O diagrama de cromaticidade mostra que pode ser feita uma afinação de cores nos dispositivos de P(FEd) pela incorporação de grupamentos doadores ou aceitadores de elétrons na cadeia polimérica. O P(FEd-FTh) apresenta

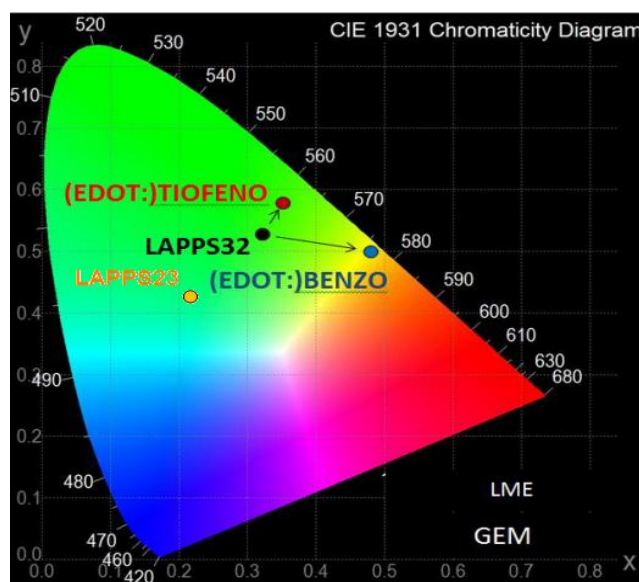


emissão verde mais saturado, enquanto que para o P(FEd-FBz) constata-se alteração de cor, do verde para o laranja.

Outra comparação que pode ser feita é entre os copolímeros que contém os grupos doadores EDOT e tiofeno, estes apresentam emissão verde e verde azulado, respectivamente.

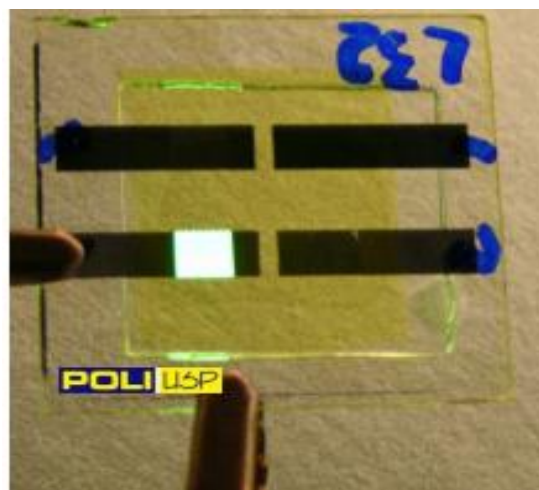
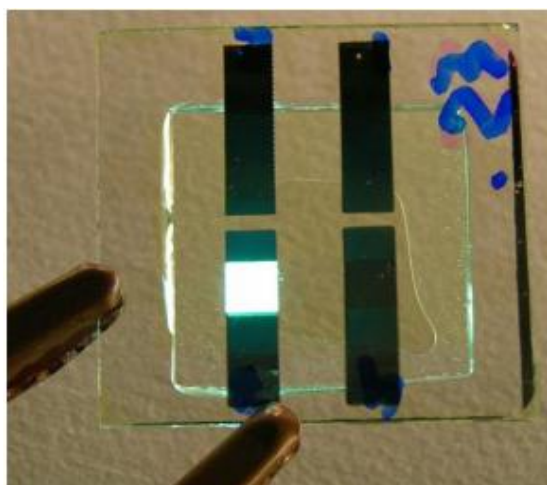
As coordenadas de cromaticidade foram obtidas com base nos espectros de eletroluminescência obtidos em 20 volts. As coordenadas encontradas foram: P(FEd):  $x=0.31$  e  $y=0.53$ , P(FTh) :  $x=0.22$  e  $y=0.43$ , P(FEd-FTh):  $x=0.34$  e  $y=0.58$ , P(FEd-FBz):  $x=0.49$  e  $y=0.50$ .

Desenvolvido pela *Comission Internationale de l'Eclairage* de 1931, o CIE é um método de sistematização do espaço de cores. Este método é feito para a especificação da aparência das cores ou da diferença entre as cores. É determinado pela sistematização das funções de misturas de cores necessárias para um observador padrão, em condições específicas de iluminação. O sistema de cores CIE 1931 (XYZ) é conhecido pelo seu diagrama de cromaticidade. A forma tridimensional do sistema pode ser obtida calculando-se as coordenadas do terceiro eixo (Y), o eixo de luminância, somadas às coordenadas dos dois eixos de cromaticidade (x e y). No diagrama estão representadas não apenas as cores puras ou monocromáticas como, também, as misturas delas para cada coordenada cromática [162].



**Figura 85:** Diagrama de cromaticidade com as coordenadas relativas aos dispositivos empregando os polímeros LAPPS32, LAPPS23, (EDOT:)TIOFENO, (EDOT:)BENZO correspondem a P(FEd), P(FTh), P(FEd-FTh) e P(FEd-FBz), respectivamente.

Nos registros fotográficos, Figuras 86 e 87 verificaram-se uma boa uniformidade de emissão por parte dos dispositivos. Adicionalmente o dispositivo empregando o P(FEd-FBz), no registro fotográfico, apresentou maior luminância de um lado em relação ao outro, porém essa diferença ocorreu apenas no instante da foto e, logo após, a área tornou-se uniforme. Esse comportamento indica um período de tempo necessário à acomodação das cadeias poliméricas com a polarização. Com relação a esse aspecto, pode existir ou não princípio de degradação do dispositivo. Seriam necessários estudos específicos nesse foco de modo a modelar o fenômeno e esclarecer a questão. A cor da fotografia na Figura não é fiel à observada visualmente.



**Figura 86: Registro fotográfico dos dispositivos eletroluminescentes fabricados empregando os copolímeros P(FTh) e P(FEd) como camada ativa.**



**Figura 87: Registro fotográfico dos dispositivos eletroluminescentes fabricados empregando os copolímeros P(FEd-FTh) e P(FEd-FBz) como camada ativa.**

## 5.4. Propriedades Fotovoltaicas

Os dispositivos fotovoltaicos para todos os polímeros foram confeccionados da mesma forma: FTO/ PEDOT: PSS/Polímero/fulereno ( $C_{60}$ )/Al.

Na busca de um melhor desempenho para a célula bicamada foi feito tratamento térmico de 70°C por 5 minutos após a deposição dos filmes. E após a deposição do  $C_{60}$ , as amostras foram novamente submetidas a um tratamento térmico de 70°C por 5 minutos, na confecção de todas as amostras dos dispositivos. Este procedimento feito para melhorar a morfologia do filme polimérico e com isso obter uma maior área de contato interfacial entre os componentes na confecção do dispositivo.

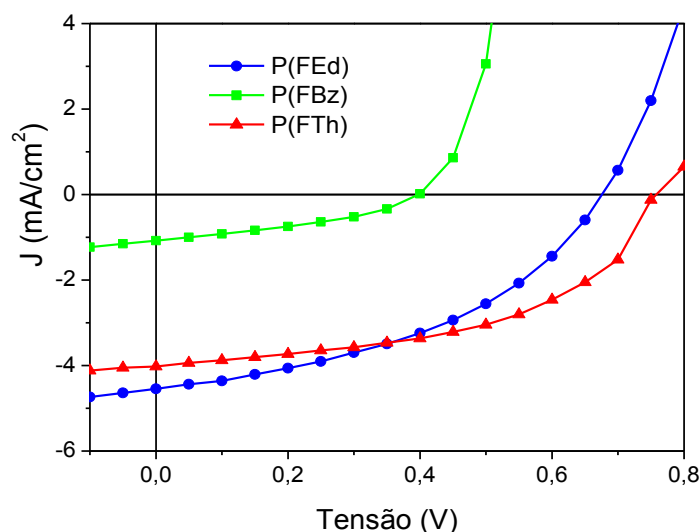
É importante ressaltar que as células solares aqui apresentadas foram preparadas e analisadas em atmosfera ambiente. Dessa forma, valores mais baixos de  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$  e FF já seriam esperados, pois células de alto desempenho são confeccionadas sob vácuo (“glove Box”).

A seguir serão comparados os resultados obtidos para os polímeros alternados, em seguida serão comparadas as células para os polímeros aleatórios.

### 5.4.1. Comparação das propriedades fotovoltaicas dos polímeros alternados.

A Figura 88 apresenta as curvas JxV das células fotovoltaicas confeccionadas com os copolímeros P(FEd), P(FBz) e P(FTh). Todos os copolímeros alternados apresentaram respostas fotovoltaicas, no entanto, o dispositivo fotovoltaico contendo P(FTh) como camada ativa apresentou a maior eficiência de conversão ( $\eta$ ) de energia de 1,5 %.

O copolímero P(FBz) apresentou os piores resultados fotovoltaicos, baixa densidade de corrente ( $J_{sc}$ ), tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) e FF, demonstrando assim que o copolímero contido de um doador acceptor (D-A) não foi a forma estrutural mais eficiente para aplicação em célula solar, embora a literatura apresente que a estrutura D-A favoreça o processo de separação de cargas, isto não foi observado [65,98] .



**Figura 88:** Curvas J x V para as células fotovoltaicas dos copolímeros P(FTh), P(FEd) e P(FBz) sob iluminação AM1.5 (100mW/cm<sup>2</sup>).

As bandas de absorção, Figura 89, observadas para os copolímeros alternados P(FTh), P(FEd) e P(FBz) na forma de filme são 400 nm , 442 nm e (317 e 454) nm os quais correspondem a um *band gap* de 2,50, 2,44 e 2,37 eV, respectivamente. As propriedades ópticas destes copolímeros também estão resumidas na Tabela 12.

**Tabela 12: Propriedades ópticas e eletroquímicas dos copolímeros alternados.**

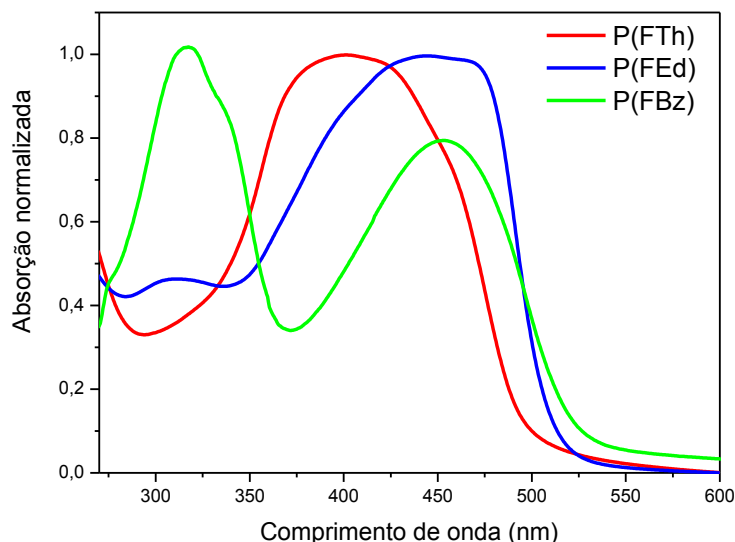
Polímeros	Solução <sup>a</sup> $\lambda_{\max}$ (nm)		Filme $\lambda_{\max}$ (nm)		HOMO (eV)	LUMO (eV)	$E_g^{\text{opt}}$ (eV) <sup>b</sup>
	UV	PL	UV	PL			
P(FTh)	423	470	400	520	-5,38	-2,88	2,50
P(FEd)	442,465	487	442	495	-5,36	-2,91	2,44
P(FBz)	320,445	530	318,455	550	-5,30	-2,93	2,37

<sup>a</sup> Em solução de clorofórmio C=10<sup>-5</sup> mol/L.

<sup>b</sup> Band gap estimado através do onset comprimento de onda do gráfico de absorção em filme.

O copolímero P(FBz) embora aresente menor *gap* possui uma faixa de absorção relativamente mais estreita que o P(FTh), o que limita a geração de fotocorrente. Justificando assim os valores de J<sub>sc</sub> encontrados, Tabela 13, para os copolímeros P(FTh) e P(FBz) de 4,02 e 1,08 mA cm<sup>-2</sup>, respectivamente. Além disso, o P(FTh) apresenta uma faixa de absorção relativamente maior que os demais polímeros.

A célula fotovoltaica com o copolímero P(FEd) apresentou maior valor de densidade de corrente ( $J_{sc} = 4,55 \text{ mA/cm}^2$ ) que pode ser justificado pelo valor de mobilidade encontrado  $3.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  ser maior que os encontrados para os polímeros P(FTh) de  $1.9 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  e para o P(FBz) de  $5.9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ .



**Figura 89: Espectros de absorção normalizados para os copolímeros P(FTh), P(FEd) e P(FBz) na forma de filme.**

Os valores de mobilidade ( $\mu$ ) foram estimados para os buracos através da Lei de Mott–Gurney,  $J = (9\epsilon_0\epsilon\mu V^2)/8L^3$ , para as células confeccionadas com os polímeros sem a presença do  $C_{60}$ , em seu lugar foi utilizado  $MoO_3$  [35,163,164].

O resultado inferior de eficiência obtido para o P(FEd) em relação ao P(FTh) demonstra que apesar de possuir a maior mobilidade de cargas e consequentemente a maior densidade de corrente outros fatores afetam diretamente o desempenho obtido. A eficiência da célula depende de vários fatores como absorção da luz, geração de exciton, difusão e dissociação dos éxcitons, geração e difusão dos portadores de cargas e a coleta destas cargas pelos eletrodos [165,166]. O valor de FF menor indica que a curva  $J \times V$  está mais afastada da curva ideal (forma retangular) possivelmente devido a maior resistência [165].

A baixa mobilidade do P(FBz) pode ser atribuída a localização das carga no LUMO do grupo aceitador de elétrons, que possui alta afinidade eletrônica diminuindo a separação de cargas [167]. Esta localização de carga pode ser vista na Figura 64 do item 5.1.2.5.

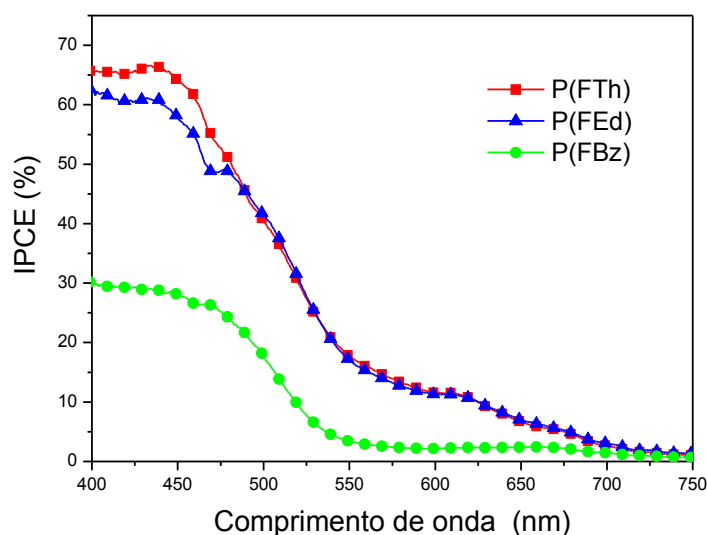
**Tabela 13: Desempenho dos dispositivos fotovoltaicos, (FTO/PEDOT:PSS/copolímero alternado /C<sub>60</sub>/Al).**

Copolímeros	J <sub>sc</sub> [mA cm <sup>-2</sup> ]	V <sub>oc</sub> [V]	FF [%]	η [%]	Espessura* [nm]
P(FTh)	4,02	0,76	49	1,54	25
P(FEd)	4,55	0,67	43	1,32	21
P(FBz)	1,08	0,40	37	0,16	20

\* espessura da camada ativa

A curva de IPCE, Figura 90, mostra que apenas 28% dos fótons incidentes para o P(FBz) geram excitons, este valor indica absorção deficiente e também justifica o mal desempenho fotovoltaico para o dispositivo confeccionado com este polímero. Isto está coerente com os resultados fotofísicos obtidos no item 5.2.5., Figura 69, no qual o P(FBz) apresenta a menor intensidade de absorção entre os polímeros alternados.

O IPCE para o P(FEd) e para o P(FTh) foram 60% e 66% respectivamente, indicando pequena superioridade do P(FTh) na absorção em relação ao P(FEd), além dos fatores já discutidos acima, esta maior intensidade de absorção também contribuiu para que a célula do P(FTh) apresenta-se a maior eficiência.

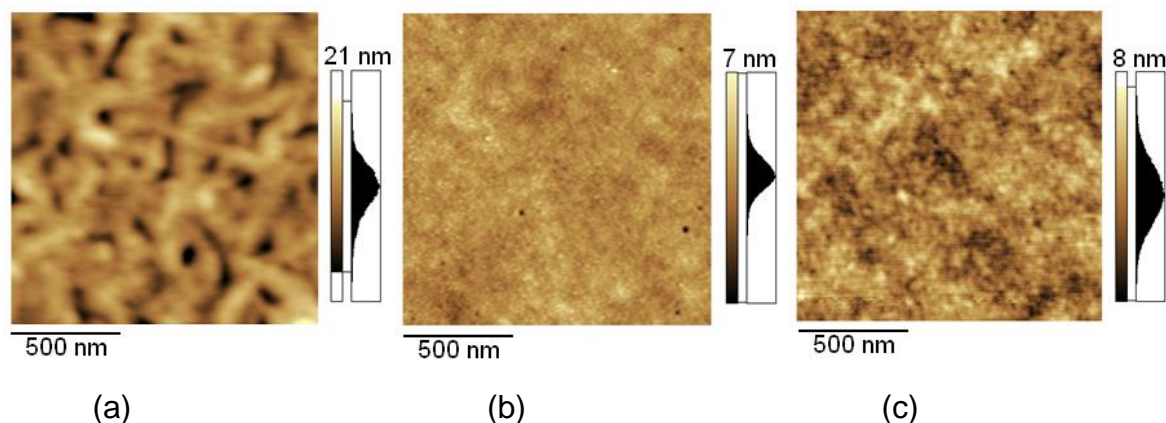


**Figura 90: Resultados de eficiência quântica externa (IPCE) para os dispositivos fotovoltaicos, dos copolímeros: P(FTh), P(FEd) e P(FBz).**

Também contribui para o melhor desempenho da célula do P(FTh) a morfologia e a massa molar. A topografia do filme obtido por *spin coating*, Figura 91, sondada pela técnica de microscopia de força atômica (AFM)



demonstrou que o P(FTh) apresentou uma maior rugosidade média relativa ( $R_{rms}$ ) em relação ao P(FEd) e P(FBz), com valores de 4.0, 0.5 e 0.7 nm, respectivamente. A maior rugosidade média apresentada pelo o P(FTh) indica que este filme possui uma maior área de dissociação de éxcitons, isto pode influenciar o resultado final de desempenho da célula, pois sabe-se que a morfologia é de extrema importância [168].

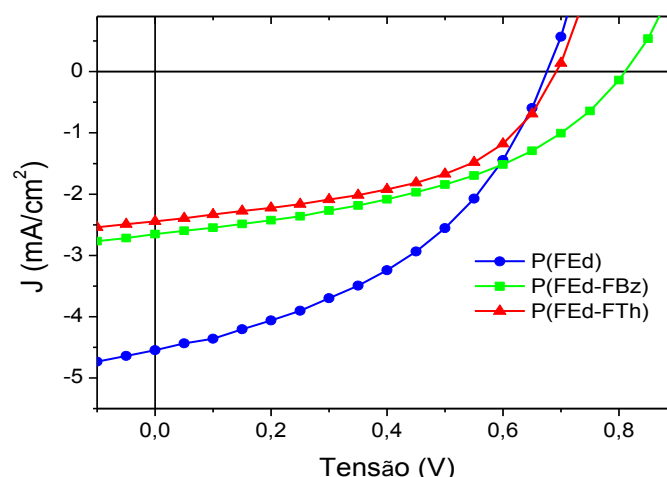


**Figura 91: Imagens de AFM dos copolímeros: a) P(FTh), b) P(FEd) e c) P(FBz) em filme obtidos por spin coating a partir de solução de clorobenzeno.**

A maior massa molar ( $M_n$ ) do copolímero P(FTh) (27.400 Da) em relação ao P(FEd) (11.400 Da) e P(FBz) (5.500 Da) pode ter influenciado o desempenho da célula pois copolímeros com  $M_n$  superior a  $10 \text{ kgmol}^{-1}$  apresentem melhor desempenho fotovoltaico como já discutido em outro trabalho [169].

#### **5.4.2.Comparação das propriedades fotovoltaicas dos polímeros aleatórios.**

A Figura 92 apresenta as curvas JxV das células fotovoltaicas confeccionadas, utilizando os copolímeros aleatórios como camada ativa. Os copolímeros aleatórios possuem um dos meros idêntico ao mero do P(FEd), por isso, este copolímeros foram apresentados nesta comparação. A Tabela 14 apresenta um resumo dos desempenhos obtidos.



**Figura 92: Curvas J x V para as células fotovoltaicas dos copolímeros P(FEd), P(FEd- FTh) e P(FEd-FBz) sob iluminação AM1.5 (100mW/cm<sup>2</sup>).**

Os dois copolímeros aleatórios, P(FEd-FTh) e P(FEd-FBz) apresentaram desempenho inferior ao P(FEd), com eficiências de 0,85% , 0,94% e 1,32%, respectivamente.

**Tabela 14: Desempenho dos dispositivos fotovoltaicos, (FTO/PEDOT:PSS/ copolímero/C<sub>60</sub>/Al).**

Copolímeros	J <sub>sc</sub> [mA cm <sup>-2</sup> ]	V <sub>oc</sub> [V]	FF [%]	η [%]	Espessura* [nm]
P(FEd)	4,55	0,67	43	1,32	21
P(FEd-FTh)	2,44	0,69	50	0,85	23
P(FEd-FBz)	2,66	0,81	43	0,94	20

\* espessura da camada ativa

A baixa densidade de corrente pode ser apontada como o fator determinante no fraco desempenho apresentado pelas células utilizando copolímero aleatório uma vez que os valores de V<sub>oc</sub> e de FF foram semelhantes ao encontrado para o P(FEd).

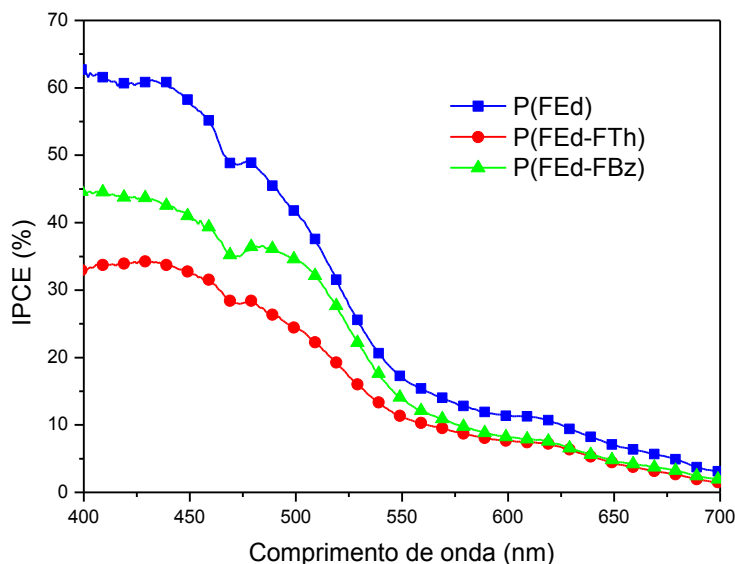
A densidade de corrente é afetada diretamente pela mobilidade de cargas. Entre os fatores responsáveis pela baixa mobilidade de cargas estão: a falta de organização das estruturas dos copolímeros aleatórios [2,49,101] e a baixa massa molar [132]. Isto poderia justificar os baixos valores de densidade de corrente encontrados para os copolímeros aleatórios P(FEd-FTh) e P(FEd-FBz), pois se trata de copolímeros com estrutura mais desorganizada, e com menor massa molar quando comparados ao copolímero alternado P(FEd).



Os valores de mobilidade de buracos para os copolímeros alternados medidos através da Lei de Mott–Gurney não apresentaram resultados confiáveis e serão investigados com maior detalhe posteriormente.

A Figura 93 apresenta a curva de IPCE para os dois copolímeros aleatórios e para o copolímero alternado P(FEd). Nesta figura é possível observar que os copolímeros aleatórios possuem baixa eficiência de conversão de fótons em éxcitons, menor que 50%, isto também contribui para o baixo desempenho da célula.

A formação de copolímeros aleatórios permite maior coleta de fótons devido a uma maior deslocalização eletrônica baixando o *gap* [99]. Foi possível verificar este comportamento entre os copolímeros aleatórios P(FEd-FTh) e P(FEd-FBz) e em relação ao P(FEd), no entanto, não houve ganho de intensidade de absorção, como verificado na Figura 74 .



**Figura 93: Resultados de eficiência quântica externa (IPCE) para os dispositivos fotovoltaicos, dos copolímeros: P(FEd), P(FEd-FTh) e P(FEd-FBz).**

Os resultados reportados nesta Tese, de maneira generalizada podem ser resumidos em termos do comportamento observado quanto às propriedades eletroluminescentes e fotovoltaicas que indicaram dependência de fatores estruturais como tamanho molecular, morfologia conformacional no estado sólido, em particular a formação de espécies agregadas como também de propriedades fotofísicas e de transporte de cargas. O conjunto global de propriedades aponta para o fator morfologia o qual desempenha um papel crucial no desempenho dos dispositivos.

## 6. CONCLUSÕES

Foram sintetizados e caracterizados copolímeros conjugados do tipo doador-ceptor (D-A) contendo fluoreno alternado com unidades heterocíclicas de diferentes eletroafinidades: etilenodioxítiofeno (EDOT), tiofeno (Th) e benzotiadiazol (Bz), com a finalidade de comparar o efeito da variação estrutural sobre as propriedades eletro-ópticas.

O EDOT dentre os comonômeros apresenta a maior capacidade doadora de elétrons, seguido pelo tiofeno, enquanto, que o benzotiadiazol apresenta alta afinidade eletrônica.

As sínteses seguiram a rota da policondensação de Suzuki e duas séries foram preparadas: na primeira os copolímeros seguiram uma configuração perfeitamente alternada: P(FEd), P(FTh) e P(FBz). Estes pares foram combinados entre si, formando a segunda série: P(FEd-FTh) e P(FEd-FBz). Os pares conservaram a mesma proporção (1:1) usada na reação de copolimerização.

A influência do grupoceptor (benzotiadiazol) ou doador (tiofeno e EDOT) acoplado ao fluoreno na cadeia principal foi avaliada por meio da análise das propriedades térmicas, ópticas, eletroluminescentes, eletroquímicas e fotovoltaicas dos materiais. Entre as diferentes características que são alteradas pela introdução de grupos doadores e aceptores pode-se destacar que os grupos aceptores diminuem a energia de gap e, portanto, aumentam a capacidade de absorção de luz desses materiais quando aplicados em células solares. No entanto o copolímero com benzotiadiazol que apresentou o menor gap não mostrou ser o melhor em termos de eficiência fotovoltaica. No estudo fotofísico foi possível observar que sua absorção foi a de menor intensidade não apresentando a forma alargada necessária à boa coleta de fótons.

Os principais parâmetros para o estabelecimento de correlações entre estrutura e propriedades fotovoltaicas de sistemas D-A abordados neste estudo foram os seguintes: energia de gap e eletroafinidade, capacidade de transferência de elétrons para o carreador de cargas negativas ( $C_{60}$ ), mobilidade de cargas notadamente de buracos, estas duas últimas estão intimamente associadas às características morfológicas de cada sistema em particular.

Os resultados fotovoltaicos para os copolímeros alternados mostraram que a melhor eficiência de conversão de energia foi obtida com o dispositivo construído com o P(FTh), que atingiu 1,54%. Apesar de não apresentar a melhor mobilidade de cargas, apresentou maiores valores de Voc e FF. A sua maior massa molar também contribuiu para melhor desempenho e a morfologia do filme apresentada mostrou maior rugosidade indicando maior área de separação de cargas. Em relação às estruturas aleatórias, verificou-se que o P(FEd-FTh) e o P(FEd-FBz) apresentaram desempenho inferior aos copolímeros alternados pois a desorganização estrutural provavelmente contribuiu para uma baixa mobilidade de cargas, além disso apresentaram baixa conversão de fótons incidentes em éxciton (IPCE).

Estruturas mais organizada apresentam melhor desempenho fotovoltaico e menos organizadas melhor desempenho em LEDs. Isto foi verificado, pois os copolímeros aleatórios P(FEd-FTh) e P(FEd-FBz), apresentaram melhor desempenho eletroluminescente e os copolímeros alternados apresentaram melhor desempenho em célula fotovoltaica.

O copolímero alternado P(FBz) não apresentou atividade eletroluminescente detectável, provavelmente devido a sua baixa intensidade de absorção.

## TRABALHOS FUTUROS

Dentre os desdobramentos naturais a serem seguidos para dar continuidade às investigações descritas na presente Tese, os seguintes temas de pesquisa são propostos:

- Elucidação dos mecanismos fotofísicos operantes nos pares fluoreno-comonomero por meio de medidas de tempo de vida excitônico, e de transferência interna de carga (estados ICT) por elipsometria.
- Melhorar as massas molares dos polímeros sintetizados.
- Verificação do efeito do momento de dipolo do solvente na formação da transferência de carga intamolecular.
- Fazer medidas de mobilidade de cargas.
- Estudo morfológico com variação de temperatura e solvente usado para a confecção dos filmes.
- Estudo teórico visando simular interações.
- Otimizar a construção dos dispositivos, comparando o desempenho de células fotovoltaicas em bi-camada e heterojunção (BHJ).
- Avaliar o desempenho das células solares utilizando nanotubos de carbono.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Burroughes, J. H.; et al., Light-emitting diodes based on conjugated polymers, *Nature*, v. 347, p. 539 – 541, 1990.
- [2] Akcelrud, L. Electroluminescent Polymers, *Progress Polymer Science*, 28, 875 - 962, 2003.
- [3] Hunga L. S., Chen, C. H., Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices. *Materials Science and Engineering R*, 39, 143 – 222, 2002.
- [4] Bernius, M. T.; Inbasekaran M.; O'Brien J.; Wu W., *Progress with Light-Emitting Polymers. Adv. Mater.*, 12, No. 23, December 1, 2000.
- [5] Dini, D., Electrochemiluminescence from Organic Emitters. *Chem. Mater.* 17, 1933-1945, 2005.
- [6] Friend, R.H.; Gymer, R.W.; Holmes, A.B.; Burroughes, J.H.; Marks R.N.; Taliani C.; Bradley D.D.C.; Dos Santos D. A.; Bredas J.L.; Lögdlund M. and Salaneck W.R., Electroluminescence in conjugated polymers. *Nature*, 397, 121-128, 1999.
- [7] Dados obtidos em 05 de agosto de 2012 dos sites [webda.com.br](http://webda.com.br) e <http://www.arquitosecia.arq.br/images/upload/oled05.jpg>
- [8] Dados obtidos do site <http://www.hitechlive.com.br/shinoda-apresenta-tela-flexivel-de-145-polegadas/> em 20/01/2013.
- [9] Dados obtidos do site <http://info.abril.com.br/noticias/blogs/gadgets/tvs/lg-expoe-tv-de-oled-com-3-milimetros-de-espessura/> em 20/01/2013.
- [10] Dados obtidos do site <http://6bits.com.br/files/2012/12/tela-lcd-flexivel.jpg> em 05/09/2012.
- [11] Dados obtidos do site: [http://www.lighting-living-lab.pt/themes/LightingLivingLab/images/noticiasEventos/LLL\\_2010.05.19.pptx](http://www.lighting-living-lab.pt/themes/LightingLivingLab/images/noticiasEventos/LLL_2010.05.19.pptx) em 05 de agosto de 2012.
- [12] Dados obtidos dos sites: <http://www.iconeong.org.br/energiasolar.htm>, <http://gbcbrasil.org.br/?p=imprensa-detahes&l=320> em 05 de agosto de 2012.
- [13] Dados obtidos do site: <http://www.bemparana.com.br/noticia/119805/parque-barigui-tera-luz-produzida-por-energia-solar> em 23/01/2013.
- [14] Hoffmann, W., PV solar electricity industry: Market growth and perspective. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90 (2006) 3285–3311.
- [15] <http://cresesb.cepel.br/principal.php> em 10 de setembro de 2012.
- [16] Brabec, J.C., Organic photovoltaics: technology and market, *Solar Energy materials & Solar Cells*, 83, 273 - 292, 2004.
- [17] Dados obtidos do site [www.lactec.org.br/fontesolar](http://www.lactec.org.br/fontesolar) em 5 outubro de 2012.

- [18] AlSalhi, M. S.; Alam, J., Dass, L. A. and Raja, M. Recent Advances in Conjugated Polymers for Light Emitting Devices. *Int. J. Mol. Sci.* 12 (3), 2036 - 2054, 2011.
- [19] William D. Callister, Jr. Fundamentos da Ciencia e Engenharia de Materiais/ Uma Abordagem Integrada, 2ª Edição, editora LTC, pág. 70, 2006.
- [20] De Paoli, M. and Gazotti, W. A., Electrochemistry, Polymers and Opto-Electronic Devices: A Combination with a Future. *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 13, No. 4, 410-424, 2002.
- [21] Weder, C., Poly(arylene ethynylene)s - From Synthesis to Applications, *Advances in Polymer Science Series Vol. 177*; Ed.; Springer, Heidelberg, 2005.
- [22] Salaneck W.R.; Friend R.H.; Brédas J.L., Electronic structure of conjugated polymers: consequences of electron-lattice coupling. *Physics Reports* 319, 231-251, 1999.
- [23] Dados obtidos em 03/08/2012 do site: <http://www.science.uwaterloo.ca/~cchieh/cact/c120/hybridcarbon.html>.
- [24] Heeger, A. J., Semiconducting Polymers: The Third Generation, *Chemical Society Reviews*, vol. 39, Pages 2354-2371, 2010.
- [25] Moliton, A.; Hlorns, R.C. Review of electronic and optical properties of semiconducting  $\pi$ -conjugated polymers: applications in optoelectronics. *Polymer International*, v.53 1397-1412, 2004.
- [26] Hümmelgen, I. A.; Roman, L. S. e Lima, J. R. Polímeros Conjugados como Camada Ativa de Diodos Emissores de Luz e Fotodetectores. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* - Jul/Set – 98.
- [27] Grimsdale, A. C.; Chan, K. L.; Martin, R. E.; Jokisz, P.I G. and Holmes, A. B. Synthesis of Light - Emitting Conjugated Polymers for Applications in Electroluminescent Devices. *Chemical Reviews*, vol. 109, No. 3, 897–1091, 2009.
- [28] Dados retirados do site <http://dan-scientia.blogspot.com.br/2010/03/relacao-da-frequencia-com-o-comprimento.html> em 03/09/2012.
- [29] Kroon, R. Lenes; Hummelen, J.C.; Blom, P. W. M., and Boer, B. *Polymer Reviews*, 48:531–582, 2008.
- [30] Perzon, E.; Wang, X.; Admassie, S.; Inganãs, O.; Mats R. A., An alternating low band-gap polyfluorene for optoelectronic devices. *Polymer* 47, 4261 – 4268, 2006.
- [31] Roncali, J., Synthetic Principles for Bandgap Control in Linear - Conjugated Systems. *Chemical Reviews*, 97, 173 - 205, 1997.
- [32] Bundgaard, E.; Krebs, F. C., Low band gap polymers for organic photovoltaics. *Review Solar Energy Materials & Solar Cells* 91, 954 – 985, 2007.
- [33] J. Roncali, Molecular Engineering of the Band Gap of p-Conjugated Systems: Facing Technological Applications, *Macromol. Rapid Commun*, 28, 1761–1775, 2007.

- [34] Cheng, Y.J. ; Yang, S.H. and Hsu, C.S., Synthesis of Conjugated Polymers for Organic Solar Cell Applications. Chem. Review, 109, 5868–5923, 2009.
- [35] Chochos, C. L.; Choulis, S. A., How the structural deviations on the backbone of conjugated polymers influence their optoelectronic properties and photovoltaic performance, Progress in Polymer Science 36 1326 –1414, 2011.
- [36] Valeur, B., Molecular Fluorescence Principles and Applications, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001.
- [37] Wardle, B. Principles and Applications of Photochemistry, John Willey & Sons, 2010.
- [38] Parker, C.A. Photoluminescence of Solutions. Elsevier Publishing Co., New York USA, 1968.
- [39] Rabek, J. F. Experimental Methods in Photochemistry and Photophysics. John Wiley, New York, 1982.
- [40] Assaka, A. M., Síntese e caracterização de copolímeros conjugados contendo fluoreno para aplicações em dispositivos eletro-ópticos. Tese de doutorado. Curso de Pós-Graduação em Química-UFPR, Curitiba, 2004.
- [41] Wang, P.; Collison, C.J.; Rothberg L.J., “Origins of aggregation quenching in luminescent phenylenevinylene polymers”, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 63-68, 144, 2001.
- [42] Martini, B.; Smith, A. D. and Schwartz, B. J.; Nguyen,T.Q., “Controlling interchain interactions in conjugated polymers: the effects of chain morphology on exciton-exciton annihilation and aggregation in MEH-PPV films” J. Phys. Chem. B 104, 237, 2000.
- [43] Atvars, T.D.Z. e Marteli, C., Espectroscopia de Luminescência. In [www.chemkeys.com](http://www.chemkeys.com), 2002.
- [44] Marletta, A., Propriedades ópticas de semicondutores orgânicos à base de polímeros emissores de luz, Tese de doutorado, Instituto de Física de São Carlos – USP, 2001.
- [45] Hong, Z.; Wang, D., Ma, D.; Zhao, X.; Jing, X.; Wang F., Synthesis and high efficiency light-emitting diode of a soluble polymer, Synthetic Metals, 91, 321-322, 1997.
- [46] Cassemiro, S. M., Síntese e caracterização de copolímeros em bloco com segmentos conjugados não conjugados contendo unidades fenileno-vinileno, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná-UFPR, 2008.
- [47] Jung, S-J; Cho, Y-R; Jin S-H; Kim, S-C.; Shin, W. S.; Lee, J. W.; Gal,Y-S., Synthesis and characterization of PPV-based light-emitting copolymer with alkylsilylphenyloxy pendant group for light-emitting diode applications, Current Applied Physics 7, 375–37, 2007.
- [48] Liu, B.; Yu, W-L.; Lai, Y-H., and Huang, W., Blue-Light-Emitting Fluorene-Based Polymers with Tunable Electronic Properties. Chem. Mater., 13, 1984 -1991, 2001.
- [49] Akcelrud, L., Revista de Química Industrial, 701, 20-24, 1995.

- [50] Hung, L.S.; Chen, C. H., Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices. *Materials Science and Engineering R* 39, 143 – 222, 2002.
- [51] Drolet, N. ; Beaupr  e, S.; Morin, J-F, Tao, Y. and Leclerc M., Red–green–blue light-emitting diodes. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics* 4, S252–S257, 2002.
- [52] Kulkarni, A.P.; Tonzola, C.J.; Babel, A. and Jenekhe, S. A., Electron Transport Materials for Organic Light-Emitting Diodes, *Chem. Mater.*, 16, 4556-4573, 2004.
- [53] Br  das, J. –L.; Beljonne, D.; Coropceanu, V. and Cornil, J., Charge-transfer and energy-transfer processes in pi-conjugated oligomers and polymers: a molecular picture, *Chem. Rev.*, 104, 4971-5003, 2004.
- [54] Roncali, J.; Blanchard, P. and Fr  re, Pierre, 3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT) as a versatile building block for advanced functional p-conjugated systems, *J. Mater. Chem.*, 15, 1589 – 1610, 2005.
- [55] Mengesha, U.; Yohannes, T., Photoelectrochemical solar energy conversion based on blend of poly(3-hexylthiophene) and fullerene. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90, 3508 –3519, 2006.
- [56] Brabec, C. J., Organic photovoltaics: technology and market, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 83, no. 2-3, pp. 273–292, 2004.
- [57] Zhou, H.; Yang, L.; You, W. Rational Design of High Performance Conjugated Polymers for Organic Solar Cells. *Macromolecules*, 45, 607–632, 2012.
- [58] Dados obtidos em 05 de outubro de 2012 do site [http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/energia\\_solar/3\\_3\\_2.htm](http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/energia_solar/3_3_2.htm).
- [59] He, Z.; Zhong, C.; Su, S.; Xu, M.; Wu H. and Cao, Y., Enhanced power-conversion efficiency in polymer solar cells using an inverted device structure. *Nature Photonics* 6, 591 – 595, 2012.
- [60] Green, M. A., Photovoltaic Principles. *Physica E* 14, 11 – 17, 2002.
- [61] Spanggaard, H.; Krebs, F. C., A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics. *Solar Energy Materials and Solar Cells* v.83, Issues 2–3, 15 June, 125–146, 2004.
- [62] Deibel, C. e Dyakonov V., Polymer–fullerene bulk heterojunction solar cells. *Rep. Prog. Phys.* 73, 096401, 2010.
- [63] Bundgaard, E.; Krebs, F. C., Review Low band gap polymers for organic photovoltaics. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 91 954–985, 2007.
- [64] Hains, A. W.; Liang, Z.; Woodhouse, M. A., and Gregg, B. A., Molecular Semiconductors in Organic Photovoltaic Cells. *Chem. Rev.*, 110, 6689 – 6735, 2010.
- [65] Canestraro, C.D.; Rodrigues, P.C.; Marchiori, C. F.N.; Schneider, C .B.; Akcelrud, L.; Koehler, M.; Roman, L. S., The role of the double peaked absorption spectrum in the efficiency of



solar cells based on donor – acceptor – donor copolymers. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 95, 2287– 2294, 2011.

[66] Roman. L.S., Aplicações Comerciais Existentes Utilizando Semicondutores Orgânicos. Nota Técnica. Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE) Brasília, outubro, 2006.

[67] Günes S.; Neugebauer, H. and Sariciftci, N. S., Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells, *Chem. Rev.*, 107, 1324–1338, 2007.

[68] Geiser, A.; Fan, B.; Benmansour, H.; Castro, F.; Heier, J.; Keller, B.; Mayerhofer, K. E.; Nüesch, F. and Hany, R., Poly(3-hexylthiophene)/C<sub>60</sub> heterojunction solar cells: Implication of morphology on performance and ambipolar charge collection. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v.92, Issue 4, April, 464-473, 2008.

[69] Kekuda, D; Lin, H-S; Wu, M. C.; Huang, J-S; Ho K-C ; Chu, C.-W. The effect of solvent induced crystallinity of polymer layer on poly(3-hexylthiophene)/C<sub>70</sub> bilayer solar cells *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 95, Issue 2, February, pages 419-422, 2011.

[70] Topham, P. D.; Parnell, A. J., Hiorns, R. C., Block Copolymer Strategies for Solar Cell Technology. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 49, 1131–1156, 2011.

[71] Mayer, A. C.; Scully S. R.; Brian E. H.; Rowell M. W., and McGehee M. D., Review Polymer-based solar cells. *Materialstoday*, v.10, number 11, November, 2007.

[72] Miles, R.W.; Hynes, K.M.; Forbes, I. Photovoltaic solar cells: An overview of state-of-the-art cell development and environmental issues. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 51, 1- 42, 2005.

[73] Sun, S.-S and Sariciftci, N. S., *Organic Photovoltaics, Mechanisms, Materials and Devices*, (CRC Press, New York, 2005).

[74] Scharber, M. C.; Mühlbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C. A. ; Heeger J., Brabec C. J., Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells—Towards 10 % Energy-Conversion Efficiency. *Advanced Materials*.vol.18, issue 6, 789–794, 2006.

[75] Leclerc, M.. Polyfluorenes: Twenty Years of Progress, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* vol. 39, 2001.

[76] Fratiloiu, S.; Fonseca, S. M., Grozema, F. C., Burrows, H. D.; Costa, M. L.; Morgado, A. C.; and Siebbeles, L. D. A., Opto-Electronic Properties of Fluorene-Based Derivatives as Precursors for Light-Emitting Diodes, *J. Phys. Chem. C*, 111, 5812-5820, 2007.

[77] Oliveira, H. P. M.; Cossello, R. F.; Atvars, T. D. Z. ; Akcelrud, Leni, Dispositivos Poliméricos Eletroluminescentes, *Quím. Nova* vol.29, nº2, São Paulo, Mar/Apr. 2006.

[78] Kang, J.; Jo J.; Jo Y.; Lee, S. Y.; Keivanidis, P. E.; Wegner, G.; Yoon, D. Y., Time-resolved photoluminescence study of low-energy emission mechanisms in oligofluorene and polyfluorene films. *Polymer* 49, 5700–5704, 2008.

- [79] Esashika, K.; Yoshizawa-Fujita, M.; Takeoka Y.; Rikukawa M., Synthesis and optical properties of poly(thiophene-fluorene) copolymers with benzothiazole moiety, *Synthetic Metals* 159, 2184–2187, 2009.
- [80] Cuendias, A.; Urien, M.; Lecommandoux, S.; Wantz, G.; Cloutet, E.; Cramail, H., Novel EDOT and fluorene-based electroluminescent “bricks” as materials for OLEDs, *Organic Electronics* 7, 576–585, 2006.
- [81] Dennler, G.; Scharber, M. C. and Brabec, C. J.; Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells, *Advanced Materials* 21, 1–16, 2009.
- [82] Huang, F.; Chen, K-S; Yip, H-L; Steven, H. K., Orb, A., Yong, Z., Jingdong, L. and Jen Alex K.-Y., Development of new conjugated polymers with donor-pi-bridge-acceptor side chains for high performance solar cells. *Journal of the American Chemical Society* 131: 13886–13887, 2009.
- [83] Yamamoto, T.; Zhou, Z.-h, Kanbara, T.; Shimura, M., Kizu, K.ei, *et al.*;  $\pi$ -Conjugated Donor-Acceptor Copolymers Constituted of  $\pi$ -Excessive and  $\pi$ -Deficient Arylene Units. Optical and Electrochemical Properties in Relation to CT Structure of the Polymer, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 10389-10399, 1996.
- [84] Su, W-F; Chen, T-T; Chen, Y., Synthesis and Optoelectronic Properties of Luminescent Copolyfluorenes Slightly Doped with Thiophene Chromophores, *Polymer*, 51(7), 1555-1562, 2010.
- [85] Liu, B.; Niu Y- H, Yu W-L, Cao, Y.; Huang, W.; Application of alternating fluorene and thiophene copolymers in polymer light-emitting diodes, *Synthetic Metals* 129 129 –134, 2002.
- [86] Bouillud, A.D.; Lévesque I.; Tao Y.; and D'Iorio, M., Light-Emitting Diodes from Fluorene-Based  $\pi$ -Conjugated Polymers. *Chem. Mater.*, Vol. 12, No. 7, 2000.
- [87] Burrows, H. D.; Melo J. S.; Serpa, C., Arnaut, L.G., Monkman, A. P.; I. Hamblett, S. Navaratnam, S1 > T1 Intersystem Crossing in  $\pi$ -Conjugated Organic Polymers. *J. Chem. Phys.*, 115, 9601-9606, 2001.
- [88] Fang, Q.; Tanimoto A.; Yamamoto T.; Synthesis and chemical properties of new photoluminescent poly (p-phenyleneethynylene) containing an electron-accepting benzothiadiazole unit and an electron- donating dialkoxybenzene unit Effect of twisting of the main chain on photoluminescence, *Synthetic Metals* 150, 73–78, 2005.
- [89] Ritonga, M. T. S., Sakurai H. and Hirao, T., Synthesis and characterization of p-phenylenediamine derivatives bearing a thiadiazole unit. *Tetrahedron Letters*, V. 43, Issue 50, 9 december, 9009 - 9013, 2002.
- [90] Anant, P.; Luca, N. T. and Jacob J., A Simple Route toward the Synthesis of Bisbenzothiadiazole Derivatives, *Org. Lett.*, Vol. 10, No. 24, 2008.

- [91] Borghese, A.; Geldhof, G. and Antoine, L., Direct C–H arylation of 3-methoxythiophene catalyzed by Pd. Application to a more efficient synthesis of p-alkoxy-oligothiophene derivatives. *Tetrahedron Letters* 47 9249–9252, 2006.
- [92] Tan L.; David, M. C. and Francis, A. H., Characterization of Organic p/n Junction Photodiodes Based on Poly(alkylthiophene)/Perylene Diimide Bilayers. *Chem. Mater*, 15, 2272–2279, 2003.
- [93] Tran-Van, F.; Garreau S.; Louarn G.; Froyer G. and Chevrot C., Fully undoped and soluble oligo (3,4-ethylenedioxythiophene)s: spectroscopic study and electrochemical characterization. *J. Mater. Chem.* 11, 1378–1382, 2001.
- [94] Mohanakrishnan, A. K.; Amaladass, P. and Clement J. A., Synthesis of mono- and bis-arylated 3,4-(ethylenedioxythiophenes) via direct palladium catalyzed arylation reactions, *Tetrahedron Letters* 48, 539–544, 2007.
- [95] Jeong, Y. S.; Goto, H.; Reynolds, J.R., Akagi, K., Synthesis and properties of PEDOT derivatives containing liquid crystalline groups, *Current Applied Physics* 6 956–959, 2006.
- [96] Pepitone, M. F.; Hardaker S. S. and Gregory R. V., Synthesis and Characterization of Photoluminescent 3,4-Ethylenedioxythiophene Derivatives, *Chem. Mater.*, 15, 557–563, 2003.
- [97] Wu, W-C; Liu, C-L; Chen W-C., Synthesis and characterization of new fluorene-acceptor alternating and random copolymers for light-emitting applications, *Polymer* 47, 527–538, 2006.
- [98] Rodrigues, P. C.; Berlim L.S. ; Azevedo, D. ; Saavedra, N. C.; Prasad, P. N.; Schreiner, W. H.; Atvars, T.D. Z. and Akcelrud, L., Electronic Structure and Optical Properties of an Alternated Fluorene–Benzothiadiazole Copolymer: Interplay between Experimental and Theoretical Data. *J. Phys. Chem. A*, 116 (14), 3681–3690, 2012.
- [99] Bonoldi, L.; Calabrese, A.; Pellegrino A.; Perin, N.; Po R. ; Spera S.; Tacca A., Optical and electronic properties of fluorene/thiophene/benzothiadiazole pseudorandom copolymers for photovoltaic applications, *J Mater Sci* 46: 3960–3968, 2011.
- [100] Colella, S.; Melcarne G.; Mazzeo M.; Gigli G.; Grisorio, R.; Suranna, G. P.; Mastroilli, Piero. Synthesis, characterization and photovoltaic properties of random poly(arylene-vinylene)s containing benzothiadiazole, *Polymer* 52, 2740–2746, 2011.
- [101] Verduzco R.; Botiz I.; Pickel, D. L.; Kilbey, S. M.; Hong, K., Dimasi, E. and Darling, S. B., Polythiophene-block-polyfluorene and Polythiophene-block-poly(fluorene-co-benzothiadiazole): Insights into the Self-Assembly of All-Conjugated Block Copolymers, *Macromolecules*, 44, 530–539, 2011.
- [102] Van Der Made, A.W.; Van Der Made, R.H., A Convenient Procedure for Bromomethylation of Aromatic Compounds. Selective Mono-, Bis-, or Trisbromomethylation, *J .Org. Chem.*, 58, p. 1262–1263, 1992.
- [103] Kim, D.Y.; Cho, H. N.; Kim, C.Y., Blue light emitting polymers. *Progress in Polymer Science*, (25): p. 1089, 2000.

- [104] Assaka, A. M.; Rodrigues, P. C.; Oliveira, A. R.M., Ding L.; Hu, B.; Karasz F. E.; Akcelrud L., Novel fluorine containing polyfluorenes with efficient blue electroluminescence, *Polymer* 45, 7071–7081, 2004.
- [105] Chuanjun, X. and Rigoberto C. A., Decreased aggregation phenomena in polyfluorenes by introducing carbazole copolymer units, *Macromolecules*, 34, 5854-5859, 2001.
- [106] Miyaura, N. and Suzuki A., Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds. *Chem. Rev.* 95, 2457-2483, 1995.
- [107] Kharash, M.S. & Bengelsdorf, I.S., The reaction of triethyl phosphite with  $\mu$ -trichloromethyl carbonyl compounds. *J. Org. Chem.*, v.20, p.1356-1362, 1955.
- [108] The Negishi Coupling: An UPdate Palladium-Catalyzed Alkenylation by the Negishi Coupling, *Aldrichimica Acta*, vol. 38, nº 3, 2005.
- [109] Espinet, P. and Echavarren, A. M., C–C Coupling. The Mechanisms of the Stille Reaction, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43, 4704 – 4734, 2004.
- [110] Hatanaka Y.; Hiyama T., Cross-coupling of organosilanes with organic halides mediated by a palladium catalyst and tris(diethylamino)sulfonium difluorotrimethylsilicate. *J. Org. Chem.*, 53 (4), pp 918–920, 1988.
- [111] Liebeskind, L.S. and Srogl, J., Thiol Ester–Boronic Acid Coupling, A Mechanistically Unprecedented and General Ketone Synthesis, *Am. Chem. Soc.* 122 (45), pp 11260–11261, 2000.
- [112] Martins, D. L., Acoplamentos de Kumada-Corriu-Tamao catalisados por Ni e Pd: uma ferramenta importante para a síntese de biarilas. *Rev. Virtual Quim.* Vol 2, No. 4, 231-261.
- [113] Jin Y.; Ju J.; Kim J.; *et al*, Design, Synthesis, and electroluminescent property of CN-Poly (dihexylfluorenevinylene) for LEDs, *Macromolecules*, 36, 6970-6975, 2003.
- [114] Machado, A. M.; Da Motta Neto, J.D.; Cossiello, R.F.; Atvars, T.D.Z. ; Ding, L.; Karasz, F.E.; Akcelrud, L., Photophysical study of a conjugated–non-conjugated PPV-type electroluminescent
- [115] Grova, I.R.; Andrade, A.; Fonseca, F.J.; Santos, G., Pereira, J.; Akcelrud, L. C. Polymer Light Emitting Diode Using PFT Poly(9,9-ndihexil-2,7-fluorenodilvinylene-alt-2,5thiophene). *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 9, p. 1-3, 2009.
- [116] Taek, A.; Sang-Gyu L.; Hong-Ku S., Systematic approach of blue-light-emitting copolymers by introducing various naphthalene linkages into fluorine containing PPV derivatives, *Optical Materials*, 21, 191-197, 2002.
- [117] Li, Y.; Xue, L.; Li, H.; Li, Z.; Xu, B.; Wen, S. and Tian, W., Energy Level and Molecular Structure Engineering of Conjugated Donor-Acceptor Copolymers for Photovoltaic Applications, *Macromolecules*, 42, 4491–4499, 2009.

- [118] Elmalem E.; Kiriya, A. and Huck, W. T. S., Chain-Growth Suzuki Polymerization of n-Type Fluorene Copolymers, *Macromolecules* 2011, 44, 9057–9061.
- [119] Bäckvall, J-E., Palladium-catalyzed Cross Couplings in Organic Synthesis, Scientific Background on the Nobel Prize in Chemistry 2010. The Royal Swedish Academy of Sciences, October, 2010.
- [120] Alonso, F.; Beletskaya, I. P.; Yusa, M., Non-conventional methodologies for transition-metal catalysed carbon-carbon coupling: a critical overview. Part 2: The Suzuki reaction, *Tetrahedron* 64, 3047 e 3101, 2008.
- [121] Littke, A. F.; Chaoyang, D. and Fu, G. C. Versatile catalysts for the Suzuki cross-coupling of arylboronic acids with aryl and vinyl halides and triflates under mild conditions. *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 4020-4028, 2000.
- [122] Kotha, S.; Lahiri K. and Kashinath D., Recent applications of the Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction in organic synthesis, *Tetrahedron* 58, 9633–9695, 2002.
- [123] Perrin, D. D., Armarego, W. L. F., *Purification of Laboratory Chemicals*, 3rd Edition, Butterworth-Heinemann, 1988.
- [124] Meng, H.; Perepichka, D.F. and Wudl, F., Facile Solid-State Synthesis of Highly Conducting Poly(ethylenedioxythiophene), *Angew Chem Int Ed Engl* 42 (6):658-61 (2003).
- [125] Tran-Van, F.; Garreau, S.; Louarn, G.; Chevrot G. F. C., Fully undoped and soluble oligo(3,4-ethylenedioxythiophene)s: spectroscopic study and electrochemical characterization. *J. Mater. Chem.* 11, 1378 –1382, 2001.
- [126] Bedel S.; Ulrich, G. and Picard C., Alternative approach to the free radical bromination of oligopyridine benzylic-methyl group. *Tetrahedron Letters* 43, 1697–1700, 2002.
- [127] Cheves, W.; Rieger A. L; Tanner, D. D., Positive Halogen Compounds. VIII. Structure and Reactivity in N-Bromosuccinimide Brominations. *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (20), 3129 – 3134, 1963.
- [128] Solomons, T. W. G.; Fryhle, C. B. *Química Orgânica*. 7 ed. New York, John Wiley & Sons, v.1, 2001. 645p.
- [129] Pierre-Henri, A.; Knipper M.; Groenendaal L.; Lutsen, L.; Manca, J. and Vanderzande, D., Copolymers of 3,4-Ethylenedioxythiophene and of Pyridine Alternated with Fluorene or Phenylene Units, Synthesis, Optical Properties, and Devices, *Macromolecules*, 37, 4087-4098, 2004.
- [130] Silverstein, R. M., Webster, F. X., *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 6<sup>th</sup> Ed., John Wiley & Sons, Inc, 1998.
- [131] Piyakulawat P.; Keawprajak, A., Jiramitmongkon, K.; Hanusch, M., Wlosnewski, J.; Asawapirom U., Effect of thiophene donor units on the optical and photovoltaic behavior of fluorene-based copolymers, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 95, 2167–2172, 2011.

- [132] Ko, S.; Mondal R.; Risko C.; Lee J. K., Hong, S.; McGehee, M. D.; Brédas, J-L. and Zhenan Bao. Tuning the Optoelectronic Properties of Vinylene-Linked Donor-Acceptor Copolymers for Organic Photovoltaics, *Macromolecules* 43, 6685 – 6698, 2010.
- [133] Stéphan, O.; Tran-Van, F.; Chevrot C., New organic materials for light emitting devices based on dihexylfluorene-co-ethylenedioxythiophene copolymers exhibiting improved hole-injecting properties, *Synthetic Metals* 131, 31–40, 2002.
- [134] Ma Z.; Lu, S., Fan Q-L; Qing C-Y; Wang Y-Y; Wang, P.; Huang W., Syntheses, characterization, and energy transfer properties of benzothiadiazole-based hyperbranched polyfluorenes. *Polymer*, 47, 7382-7390. 2006.
- [135] Grisorio, R.; Allegretta, G.; Romanazzi G.; Suranna, G. P.; Mastroilli, P.; Mazzeo M., Cezza M., Carallo, S. and Gigli, G., An Insight into the Potential of Random Poly(heteroarylene-vinylene)s as Donor Materials in Bulk Heterojunction Solar Cells. *Macromolecules* 45, 6396–6404, 2012.
- [136] Mei, J.; Aitken B. S.; Graham K. R.; Wagener K. B. and Reynolds, J. R., Regioregular Electroactive Polyolefins with Precisely Sequenced  $\pi$ -Conjugated Chromophores, *Macromolecules*, 43, 5909–5913, 2010.
- [137] Pei, J.; Wen S.; Zhou, Y., Dong Q.; Liu Z.; Zhang, J. and Tian, W.. A low band gap donor–acceptor copolymer containing fluorene and benzothiadiazole units: synthesis and photovoltaic properties. *New J. Chem.*, 35, 385-393, 2011.
- [138] Canevarolo, S. V. Jr., *Técnicas de Caracterização de Polímeros* Ed. Artliber, São Paulo, 2003.
- [139] Kim, J-S; Lu, L.; Sreearunothai, P.; Seeley, A., Yim, K-H; Petrozz, A., Murphy, C. E., Beljonne D.; Cornil J.; and Friend, R.H., Optoelectronic and Charge Transport Properties at Organic-Organic Semiconductor Interfaces: Comparison between Polyfluorene-Based Polymer Blend and Copolymer. *J. Am. Chem. Soc.* 130, 13120–13131, 2008.
- [140] Chen, C-H; Hsieh, C-H; Dubosc, M.; Cheng Y-J and Hsu, C-S, Synthesis and Characterization of Bridged Bithiophene - Based Conjugated Polymers for Photovoltaic Applications: Acceptor Strength and Ternary Blends. *Macromolecules*, 43, 697–708, 2010.
- [141] De Paoli, M A. *Degradação e Estabilização de Polímeros*. Editada por João Carlos de Andrade, 2ª versão on line, 2008.
- [142] Akcelrud, L. *Fundamentos da Ciência dos Polímeros*. Barueri, SP. Manole, 1º ed., 2077.
- [143] Admassie S.; Inganäs O.; Mammo W.; Perzon, E., Andersson, M. R., Electrochemical and optical studies of the band gaps of alternating polyfluorene copolymers, *Synthetic Metals* 156, 614– 623, 2006.
- [144] Sun M.; Niu Q.; Yang, R., Du, B.; Liu, R.; Yang, W.; Peng J., Cao Y., Fluorene-based copolymers for color-stable blue light-emitting diodes, *European Polymer Journal* 43 1916–1922, 2007.

- [145] Tan, Z.; Zhou E.; Yang Y.; He Y.; Yang, C.; Li, Y., Synthesis, characterization and photovoltaic properties of thiophene copolymers containing conjugated side-chain, *European Polymer Journal* 43, 855–861, 2007.
- [146] Li,Y.; Lagowski, J. B. A multi-step simulation of electron mobility in fluorene–benzothiadiazole conjugated polymer – Case study, *Computational and Theoretical Chemistry* 977 157–162, 2011.
- [147] Wu, W.-C.; Liu, C.-L; Chen W.-C, Synthesis and characterization of new fluorene-acceptor alternating and random copolymers for light-emitting applications, *Polymer* 47 527–538, 2006.
- [148] Cassemiro S. M.; Zanolrenzi C.; Atvars, T. D.Z.; Santos G.; Fonseca, F. J. and Akcelrud, L., Light emitting mechanisms in an alternated fluorene EDOT copolymer—A theoretical and photophysical study, *Journal of Luminescence* 134,670–677, 2013.
- [149] Rodrigues, P. C.; Grova I.R.; Coutinho, D.J., Domingues, R. A. ; Oh, H. S.; Seo J.; Faria R. M.; Atvars, T. D. Z.; Prasad, P. N.; Akcelrud, L., Photophysical and photovoltaic properties of a PPV type copolymer containing alternated fluorene and thiophene units, *Journal of Polymer Research*, 19:9828.
- [150] Kim, G. Jespersen; Wichard, J. D. B.; Zaushitsyn, Y., Yartsev A., Andersson, M. *et al.* The electronic states of polyfluorene copolymers with alternating donor-acceptor units. *J. Chem. Phys.*, Vol. 121, No. 24, 22 December, 2004.
- [151] Quan, S., Teng, F., et al. Solvent and concentration effects on fluorescence emission in MEH-PPV solution, *European Polymer Journal*, 42, n.1, p. 228-233, 2006.
- [152] Simas, E. R. and Akcelrud, L. Fluorescent Aggregates in Naphthalene Containing Poly(urethane-urea)s. *Journal of Luminescence*, 105, n. 1, p. 69-79, 2003.
- [153] Xu B.; Li H.; Cheng, W.; Xue, L.; Chen, F.; Lu, H. and Tian W., [dx.doi.org/10.1021/jp1090872](https://doi.org/10.1021/jp1090872), *J. Phys. Chem. C*, 115, 2386–2397, 2011.
- [154] Fakis, M.; Gianneta, V.; Persephonis P; Nassiopoulou, A.G., Photoluminescence in the blue spectral region from fluorene molecules embedded in porous anodic alumina thin films on silicon. *Optical Materials*, 31, 1184 - 1188, 2009.
- [155] Lévesque I.; Donat-Bouillud, A.; Tao, Y., D'Iorio, M.; Beaupré; Blondin S. P.; Bouchard, M. Ranger, J., Leclerc, M., Organic tunable electroluminescent diodes from polyfluorene derivatives. *Synthetic Metals*, 122 79 – 81, 2001.
- [156] Lua, S.L.; Yanga, M.J.; Luob, J.; Caob, Y.; Bai F.L., Synthesis, photophysics and electroluminescent properties of a novel phenylene-ethynylene and bezothiadiazole alternating copolymer, *Synthetic Metals* 146,175 –180, 2004.
- [157] Pei J., Yu, W-L; Ni, J., Lai, Y-H, Huang, W. and Heeger, A. J., Thiophene-Based Conjugated Polymers for Light-Emitting Diodes: Effect of Aryl Groups on Photoluminescence Efficiency and Redox Behavior, *Macromolecules*, 34, 7241-7248, 2001.

- [158] Bundgaard, E.; Krebs, F.C., Large-area photovoltaics based on low band gap copolymers of thiophene and benzothiadiazole or benzo-bis(thiadiazole), *Solar Energy Materials & Solar Cells* 91, 1019–1025, 2007.
- [159] Yang W.; Huang, J.; Liu C.; Niu Y.; Hou, Q.; Yang R.; Cao, Y., Enhancement of color purity in blue-emitting fluorene–pyridine-based copolymers by controlling the chain rigidity and effective conjugation length. *Polymer* 45, 865 – 872, 2004.
- [160] Bernius, M. T. *et al.*, Progress with Light-Emitting Polymers, *Adv. Mater.* 12, No. 23, December, 2000.
- [161] Nowacki B., Iamazaki E.; Cirpan Ali; Karasz F.; Atvars, T. D.Z., Akcelrud, L., Highly efficient polymer blends from a polyfluorene derivative and PVK for LEDs. *Polymer* 50, 6057–6064, 2009.
- [162] Santana, F.; Oiwa, N. N.; Costa, M. F.; Tiedemann, K. B.; Silveira, L. C. L. e Ventura, D. F., Espaço de Cores, *Psicologia USP*, 17(4), 35-62, 2006.
- [163] Macedo, A. G., Marchiori, C. F. N.; Grova, I. R., Akcelrud, L.; Koehler, M. and Roman L. S., Hole mobility effect in the efficiency of bilayer heterojunction polymer/C<sub>60</sub> photovoltaic cells, *Applied Physics Letters*, 98, 253501, 2011.
- [164] Zhang, Y. and Blom, P.W. M., Electron and hole transport in poly(fluorene-benzothiadiazole) *Applied Physics Letters* 98, 143504, 2011.
- [165] Nunzi, J. –M, Organic photovoltaic materials and devices, *C. R. Physique* 3 523–542, 2002.
- [166] Cai, W.; Gong X.; Cao Y., Polymer solar cells: Recent development and possible routes for improvement in the performance *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 94, 114-127, 2010.
- [167] Wang M.; Hu X.; Li, P. L., W.; Gong X., Huang F. and Cao Y., Donor Acceptor Conjugated Polymer Based on Naphtho[1,2-c:5, 6-c]bis[1,2,5]thiadiazole for High- Performance Polymer Solar Cells. | *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 9638–9641, 2011.
- [168] Kekuda, D., Huang, J. H. , Ho K. C. and Chu, C.W , Modulation of Donor-Acceptor Interface through Thermal Treatment for Efficient Bilayer Organic Solar Cells, *Journal of Physical Chemistry C*, 114, 2764-2768, 2010.
- [169] Muller, C.; Wang, E.; Andersson, L. M.; Tvingstedt, Zhou, K., Y.; Andersson, M. R., Inganas O., *Adv. Mater.* 20, 2124–2131, 2010.